

ZnO Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri
Üzerine Co Katkısının Etkisi

Olçay Gençyılmaz

DOKTORA TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

TEMMUZ, 2013

The Effect of Co Doping On Some
Physical Properties of ZnO Films

Olcaý Gençyılmaz

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Physics

JULY, 2013

ZnO Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri Üzerine Co Katkısının Etkisi

Olçay Gençyılmaz

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Fizik Anabilim Dalı
Katıhal Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Ferhunde Atay

TEMMUZ, 2013

ONAY

Fizik Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Olcay GENÇYILMAZ'ın DOKTORA tezi olarak hazırladığı “**ZnO Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri Üzerine Co Katkısının Etkisi**” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Ferhunde ATAY

İkinci Danışman : -

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Ferhunde ATAY

Üye : Prof. Dr. Muhsin ZOR

Üye : Doç. Dr. İdris AKYÜZ

Üye : Prof. Dr. Naci EKEM

Üye : Doç. Dr. Metin KUL

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

ZnO filmleri, çeşitli bilimsel alanlarda kullanılan Saydam İletken Oksit (SİO) olarak bilinen çok fonksiyonlu bir yarıiletken malzemedir. Özellikle çeşitli katkı elementleriyle katkılanarak fiziksel özellikleri kolaylıkla değiştirilebilmektedir. Bu tez çalışmasında ZnO filmlerinin fiziksel özellikleri üzerine geçiş elementlerinden olan Co katkısının etkisini araştırmak ve geliştirmek için ZnO:Co filmleri üretilmiştir. ZnO:Co filmleri 350 ± 5 °C'deki cam tabanlar üzerine Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği (UKPT) kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin yapısal, optiksel, yüzeysel ve elektriksel özellikleri üzerine Co katkısının etkisi incelenmiştir. Filmlerin yapısal özellikleri X-ışını kırınım (XRD) desenleri kullanılarak incelenmiş ve tüm filmlerin polikristal yapıda olduğu belirlenmiştir. Filmlerin geçirgenlik ve fotolüminesans spektrumlarından yararlanarak optik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca filmlerin kalınlıkları ve bazı optik parametreleri (kırılma indisi ve sönüm katsayısı) spektroskopik elipsometri tekniği ile belirlenmiştir. Filmlerin yüzeysel özellikleri Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM) kullanılarak incelenmiş, Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS) ile elemental analizleri yapılmıştır. Elektriksel özelliklerini belirlemek amacıyla Hall ölçüm tekniği kullanılmıştır. Yapılan incelemeler sonucunda, Co katkısının ZnO filmlerinin bazı fiziksel özellikleri üzerinde önemli etkiler yarattığı belirlenmiş ve bu filmlerin kullanım potansiyelleri araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: ZnO:Co Filmleri, Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği, Spektroskopik Elipsometre, X-ışını Kırınımı, Optik Özellikler, Fotolüminesans, Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM), Elektriksel Özellikler.

SUMMARY

ZnO films are multi-functional semiconductor materials which have applications on various scientific fields and known as transparent conducting oxide (TCO). In particular, physical properties of these films can be modified easily by doping with different elements. In this thesis, ZnO:Co films have been obtained to investigate and enhance the effect of Co transition metal doping on the properties of ZnO films. ZnO:Co films have been deposited onto glass substrates at 350 ± 5 °C using Ultrasonic Chemical Spray Pyrolysis technique. The effect of Co doping on the structural, optical, surface and electrical properties of deposited films has been investigated. Structural properties of the films have been studied by examined X-ray diffraction patterns and it has been found that all films have polycrystalline structure. Optical properties of the films have been investigated by using transmittance and photoluminescence spectra. Also, thicknesses and some optical constants (refractive index and extinction coefficient) of the films have been determined using spectroscopic ellipsometry technique. Surface properties have been investigated by using field emission scanning electron microscope (FESEM) and atomic force microscope (AFM). Elemental analysis has been performed by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS). Hall measurements have been used to determine electrical properties. After all investigations, it has been determined that Co doping has created important effects on some physical properties of ZnO films and application potentials of the films have been researched.

Keywords: ZnO:Co Films, Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique, Spectroscopic Ellipsometer, X-Ray Diffraction, Optical Properties, Photoluminescence, Atomic Force Microscope, Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM), Electrical Properties.

TEŞEKKÜR

Gerek tez gerekse diğer çalışmalarımda, bana danışmanlık ederek beni yönlendiren ve sahip olduğu her türlü olanağı kullanma imkanı sağlayan saygı değer hocam Prof. Dr. Ferhunde ATAY'a teşekkürlerimi sunarım.

Yapmış olduğum çalışmalarda yardım ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. İdris AKYÜZ'e ve Yrd. Doç. Dr Salih KÖSE'ye teşekkürlerimi sunarım.

Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümü Katıhal Fiziği laboratuvarında FESEM görüntülerinin alınmasında yardımcı olan Doç. Dr. Evren TURAN ve Arş. Gör. Turan TAŞKÖPRÜ'ye ve Hall ölçümlerinin alınmasına yardımcı olan Murat ARTUÇ'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca arkadaşlarım ve yoldaşım olan Arş. Gör. Seniye KARAKAYA, Müge SÖYLEYİCİ ve Banu ERDOĞAN'a vermiş olduğu destek ve moral için teşekkür ederim.

Bu zorlu süreçte, gülen yüzünü benden esirgemeyen, en sıkıntılı anlarımda bana olan sabrı ve konuşmaları ile beni motive eden, bana olan sevgisi ve saygısıyla her türlü zorluğa katlanıp uzaklarda olsa da varlığını hep yanımda hissettiğim canım eşim Yasin GENÇYILMAZ'a gönül dolusu teşekkür ederim. Ayrıca, bu yoğun çalışma temposunda canım oğullarım Kaan ve Eren'den çalmış olduğum zamanları telafi edeceğimi umarak, göstermiş oldukları anlayış ve sabırlı bekleyişleri için teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca daima benim yanımda olan ve bana olan güvenini en zor anlarda bile hissettiren babam Faruk EREN'e, annem Günay EREN'e ve abim Oğul EREN'e gönülden teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak, tez çalışmamı beni her durumda koşulsuz destekleyen, daima yanımda olan ve en zor anlarımda hep elimden tutan canım annem Günay EREN'e manevi olarak hediye ediyorum.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Yarıiletken Filmler	2
1.3. ZnO Bileşiğinin Özellikleri.....	5
1.4. ZnO:Co Bileşiğinin Özellikleri.....	7
1.5. Amaç.....	9
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	10
2.1. Giriş.....	10
2.2. ZnO:Co Filmleri ile İlgili Yapılan Önceki Çalışmalar.....	11
3. YARIİLETKEN MALZEME ANALİZ TEKNİKLERİ	19
3.1. Giriş.....	19
3.2. X-Işını Kırınımı Tekniği.....	19
3.3. UV-VIS Spektrofotometri Tekniği.....	25

3.4. Spektroskopik Elipsometri Tekniği.....	31
3.5. Fotolüminesans Spektrometri Tekniği.....	38
3.6. Yüzey İnceleme Teknikleri.....	41
3.7. Elektriksel Özellikleri Belirleme Teknikleri.....	49
4. ZnO:Co FİMLERİNİN ÜRETİLMESİ	57
4.1. Giriş.....	57
4.2. Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği.....	58
4.3. ZnO:Co Filmlerinin UKP Tekniği İle Üretilmesi.....	63
4.4. ZnO:Co Filmlerinin Kalınlıkları ve Elemental Analizleri.....	71
5. ZnO:Co FİMLERİNİN KARAKTERİZASYONU.....	78
5.1. Giriş.....	78
5.2. ZnO:Co Filmlerinin Yapısal Özellikleri.....	78
5.3. ZnO:Co Filmlerinin Optik Özellikleri.....	88
5.4. ZnO:Co Filmlerinin Yüzey Özellikleri.....	100
5.5. ZnO:Co Filmlerinin Elektrik Özellikleri.....	108
6. TARTIŞMA, SONUÇ ve ÖNERİLER.....	119
6.1. Sonuçlar.....	119
6.2. Tartışma.....	125
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	127
ÖZGEÇMİŞ.....	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Yarıiletken bileşiklerin periyodik cetveldeki gösterimi.....	4
1.2 ZnO'ın kristal yapısı: a) Hekzagonal wurtzite yapı, b) Hekzagonal wurtzite yapının üç boyutlu gösterimi.....	5
1.3 Yarıiletken içerisindeki olası manyetik oluşumlar.....	8
3.1 X-ışını elde etmede kullanılan X-ışını tüpü.....	20
3.2 Kırınım desenlerinin elde edilmesi.....	21
3.3 Yarıiletkenlerde (a) elektron ve hol oluşumu ve (b) soğurma spektrumu	27
3.4 Eksiton oluşumu ve enerji seviyesi.....	28
3.5 Serbest yük taşıyıcıları tarafından soğurma olayı.....	28
3.6 n-tipi ve p-tipi yarıiletkenlerde olası geçişler.....	29
3.7 Yarıiletkenlerde direkt geçiş.....	30
3.8 Yarıiletkenlerde indirekt geçiş.....	31
3.9 Kutuplanmış ışık: (a) doğrusal, (b) dairesel, (c) eliptik.....	32
3.10 Elipsometre cihazının çalışma prensibi.....	34
3.11 Veri analiz diyagramı.....	37
3.12 Floresans ve fosforesans olayları.....	39
3.13 Fotoluminesans spektrometre cihazının şematik diyagramı.....	40
3.14 SEM'in şematik diyagramı.....	42
3.15 SEM'de malzeme üzerine gelen elektron demetinin malzeme ile etkileşimi.....	43
3.16 Karakteristik X-ışını oluşumu.....	44
3.17 AKM'de (a) tip malzeme etkileşimleri ve (b) tip malzeme arasında oluşan etkileşim kuvvetleri.....	46

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.18 AKM cihazında temel görüntü alma mekanizması.....	48
3.19 (a) Taşıyıcı konsantrasyonunun ve (b) elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi.....	50
3.20 Dikdörtgen bir Van der Pauw konfigürasyonu.....	53
3.21 $f(R_A/R_B)$ düzeltme fonksiyonunun grafiği.....	54
3.22 n-tipi yarıiletken için Hall olayı.....	55
3.23 Van der Pauw tekniğine dayalı Hall deneyi.....	56
4.1 Kimyasal püskürtme tekniğinde püskürtülen çözelti damlacıklarının aerodinamiği.....	61
4.2 Cam tabanların temizlenme işlemi.....	64
4.3 Ultrasonik kimyasal püskürtme sisteminin şematik gösterimi.....	65
4.4 Üretilen ZnO:Co filmlerinin fotoğrafları.....	67
4.5 PHE 102 Spektroskopik Elipsometre cihazının fotoğrafı.....	68
4.6 Shimadzu SolidSpec-2500 UV-VIS-NIR Spectrophotometer cihazının fotoğrafı.....	68
4.7 Perkin Elmer LS 55 Floresans spektrometre cihazının fotoğrafı.....	69
4.8 Park System XE-70 Atomik Kuvvet Mikroskobu.....	70
4.9 ZnO:Co filmlerinin ait deneysel ve teorik Ψ spektrumları.....	73
4.10 Z0 filminin EDS spektrumu.....	75
4.11 Z1 filminin EDS spektrumu.....	76
4.12 Z2 filminin EDS spektrumu.....	76
4.13 Z3 filminin EDS spektrumu.....	77
5.1 ZnO:Co filmlerinin XRD kırınım desenleri.....	79
5.2 ZnO:Co filmlerinin yapılanma katsayıları.....	83

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.3 ZnO:Co filmlerinin (a) tane boyutu, (b) dislokasyon yoğunluğu ve (c) makro gerilme değerlerinin grafiksel değişimi.....	86
5.4 ZnO:Co filmlerine ait kırınım desenlerindeki kayma.....	87
5.5 ZnO:Co filmlerinin optik geçirgenlik spektrumları.....	89
5.6 ZnO:Co filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri.....	91
5.7 ZnO:Co filmlerinin kırılma indisi spektrumları.....	92
5.8 ZnO:Co filmlerinin sönüm katsayısı spektrumları.....	93
5.9 ZnO filmlerinde oluşan bazı doğal kusurların lokal atomik geometrileri.....	95
5.10 ZnO filmlerindeki çeşitli doğal kusurların enerji seviyeleri ve belirlenen kusur seviyeleri.....	96
5.11 ZnO:Co filmlerinin oda sıcaklığı FL spektrumları.....	98
5.12 (a) ZnO filminin (b) ZnO:Co filmlerinin görünür emisyonlarının şematik bant diyagramında gösterimi.....	99
5.13 Z0 filminin FESEM görüntüleri.....	101
5.14 Z1 filminin FESEM görüntüleri.....	102
5.15 Z2 filminin FESEM görüntüleri.....	103
5.16 Z3 filminin FESEM görüntüleri.....	104
5.17 Z0 filminin üç boyutlu yüzey görüntüsü.....	106
5.18 Z1 filminin üç boyutlu yüzey görüntüsü.....	106
5.19 Z2 filminin üç boyutlu yüzey görüntüsü.....	107
5.20 Z3 filminin üç boyutlu yüzey görüntüsü.....	107
5.21 Z0 filminin $\ln\sigma \sim 10^3/T$ değişim grafiği.....	110
5.22 Z1 filminin $\ln\sigma \sim 10^3/T$ değişim grafiği.....	111
5.23 Z2 filminin $\ln\sigma \sim 10^3/T$ değişim grafiği.....	111
5.24 Z3 filminin $\ln\sigma \sim 10^3/T$ değişim grafiği.....	112

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
5.25	ZnO:Co filmlerinin E_a ve E_t enerji değerlerinin grafiksel gösterimi.....	113
5.26	ZnO:Co filmlerinin elektriksel iletkenliklerinin grafiksel değişimi.....	115
5.27	ZnO:Co filmlerinin taşıyıcı yoğunluklarının grafiksel değişimi.....	116
5.28	ZnO:Co filmlerinin mobilite değerlerinin grafiksel değişimi.....	117

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.1 İnce film üretim tekniklerinin sınıflandırılması.....	58
4.2 Başlangıç püskürtme çözeltisi içindeki kaynak çözeltilerin hacimleri.....	63
4.3 ZnO:Co filmlerinin kodları.....	66
4.4 ZnO:Co filmlerinin kalınlıkları (d) ve modelleme parametreleri.....	74
5.1 ZnO:Co filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler ve TC değerleri	82
5.2 ZnO:Co filmlerinin örgü sabitleri.....	84
5.3 ZnO:Co filmlerinin tane boyutu, dislokasyon yoğunluğuve makro gerilme değerleri.....	85
5.4 ZnO:Co filmlerine ait pürüzlülük değerleri.....	108
5.5 ZnO:Co filmlerinin E_a ve E_t enerji değerleri.....	113
5.6 ZnO:Co filmlerinin elektriksel iletkenlikleri, mobiliteleri, taşıyıcı yoğunlukları, taşıyıcıların ortalama serbest yol değerleri ve elektriksel iletim tipleri.....	115

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
a, b, c	Örgü sabiti
A	Soğurma
α	Lineer soğurma katsayısı
Å	Angstrom
A_n, B_n, C_n	Cauchy parametreleri
A_k, B_k	Urbach parametreleri
β	Yarı pik genişliği
°C	Santigrat derece
c	Işık hızı
cm	santimetre
d	Kalınlık, düzlemler arası mesafe
D	Tane boyutu
Δ	Delta
Δ_p, Δ_s	Faz
E_g	Yasak enerji aralığı
eV	Elektron volt
E_d	Donör enerji seviyesi
E_c	İletim bandı alt sınırı
E_v	Valans bandı üst sınırı
$\langle e \rangle$	Makrogerilme
E_{eks}	Eksitonun bağlanma enerjisi
e	Elektronun yükü
E	Elektrik alan
h, \hbar	Planck sabiti, Dirac sabiti
I	Standart şiddet, akım, geçen ışığın şiddeti
I_o	Gözlenen şiddet, gelen ışığın şiddeti

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
k	Sönüm katsayısı
λ	Dalgaboyu
meV	Milielektronvolt
mm	Milimetre
M	Molar
μ	Mobilite
μ_e, μ_p	Elektron ve hol mobilitesi
μm	Mikrometre
N	Newton
nm	Nanometre
n	Kırılma indisi, serbest elektron yoğunluğu
p	Hol yoğunluğu
ψ	Psi
q	Yük
Ωcm	Ohm.santimetre
R	Yansımaya katsayısı
R_p	Paralel polarize yansımaya genliği
R_s	Dik polarize yansımaya genliği
ρ	Özdirenç
δ	Dislokasyon yoğunluğu
σ	İletkenlik

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Simgeler

Açıklama

ν	Frekans
T	Geçirgenlik
θ	Bragg açısı
2θ	Kırınım açısı
%	Yüzde
V	Volt
V_H	Hızlandırma gerilimi

Kısaltmalar

Açıklama

ASTM	American Society for Testing Materials
AKM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
CVD	Kimyasal Buhar Çöktürme
EDS	Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi
FESEM	Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
(hkl)	Miller indisleri
MSE	Mean Square Error
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SiO	Saydam İletken Oksit
TC	Yapılanma Katsayısı
TUM	Taramalı Uç Mikroskobu
UKP	Ultrasonik Kimyasal Püskürtme
UV	Ultraviyole
VIS	Görünür
XRD	X-Işını kırınımı
ZO	ZnO Filmleri

Z1	% 6 Co katkılı ZnO Filmleri
Z2	% 9 Co katkılı ZnO Filmleri
Z3	%12 Co katkılı ZnO Filmleri

1. GİRİŞ VE AMAÇ

1.1. Giriş

İnsanoğlu varoluşundan bu yana birçok önemli buluş yapmış ve bunları zaman içerisinde geliştirerek bilim tarihine yeni katkılarda bulunmuştur. Yarıiletken malzemelerin üretimi, insanlık tarihinin en önemli buluşlarından biri olmuştur. 18. yüzyılın ilk çeyreğinde katılar, iletkenler ve yalıtkanlar olarak sınıflandırılmıştır. Michael Faraday bundan bir yüzyıl sonra yeni bir malzeme sınıfı tanımlayarak, bu sınıfa “yarıiletken malzeme” adını vermiştir. 1800’lü yıllardan günümüze yarıiletken malzemelerin gelişimi, bu malzemeleri gündelik hayatımızın vazgeçilmez bir parçası haline getirmiştir.

Günümüzde yarıiletkenler olmadan modern bir dünya ve teknoloji düşünülemez hale gelmiştir. Yarıiletken malzemeler, teknolojinin gelişimine katkıda bulunan birçok cihazın yapımında kullanılmaktadır. Yarıiletkenler günümüz elektronik sanayinin temel malzemesidir. Ayrıca en temel enerji kaynaklarının zamanla tükenmeye başlaması, farklı enerji problemlerinin doğması ve alternatif enerji kaynakları arayışı yarıiletken malzeme çalışmalarına da hız kazandırmıştır.

Yarıiletken malzemelerin en çok kullanıldığı alan bilgisayar teknolojileri alanıdır. Yarıiletken malzemeler kullanılarak diyotlar, transistörler ve entegre devreleri üretilmektedir. Entegre devrelerin kullanımı ikinci bir endüstri devrimini başlatmıştır. Bir entegre devre; bir tek-silisyum kristali üzerinde iç bağlantılar, diyotlar, transistörler, dirençler ve kondansatörlerin bir araya getirilmiş halidir. Entegre devreleri; bilgisayarların, televizyonların, videoların, saatlerin, kameraların, hesap makinelerinin, otomobillerin, uçakların, robotların, uzay araçlarının ve günümüzde kullanılan tüm haberleşme sistemlerinin kalbini oluşturmaktadır. Bu durum bir kez daha yarıiletken teknolojisinin hayatımızdaki önemini göstermektedir.

1.2. Yarıiletken Filmler

Bilimsel ve endüstriyel çalışmalarda önemli bir yere sahip olan yarıiletken filmler, seçilen uygun alt tabanların üzerine üretilen malzemenin ince bir tabaka veya çok katmanlı olarak çöktürülmesi ile üretilmektedir. Basit ve çeşitli yöntemlerle elde edilebilen yarıiletken filmin kalınlığı 1µm'den küçük ise "ince film", bu ölçüden büyük ise "kalın film" olarak adlandırılmaktadır (Tosun, 2008). Bu filmlerin kullanım alanları; ısıya dayanıklı malzeme kaplama, korumalı giysiler, malzemelerin ömür sürelerinin arttırılması, atmosfer basıncına ve ısıya karşı malzemelerin korunması, güneş pilleri, opto-elektronik devreler ve bilgisayarlarda hafıza bölümleri gibi alanlar olabilmektedir.

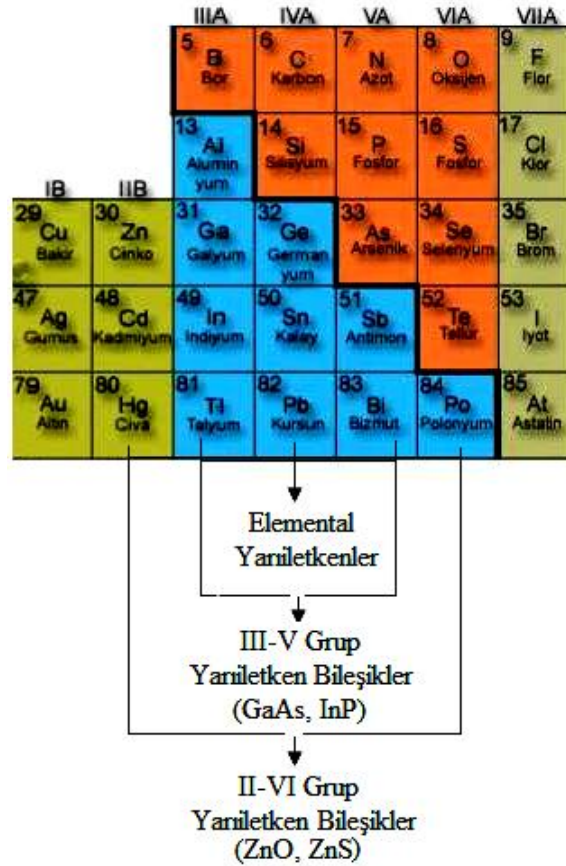
İlk olarak soy metallerin ince filmleri, cam ve seramikler üzerine dekorasyon olarak kullanılmıştır. Daha sonra, gümüş tuzları kullanılarak cam yüzeyler üzerinde gümüş filmleri elde edilmiştir. 19. yüzyıldan itibaren bilimsel çalışmaların sonucu olarak, ince film elde etme yöntemlerinde artış olmuştur. İlk ince film 1938 yılında "elektroliz" yöntemiyle elde edilmiştir. Daha sonra Bunsen "kimyasal reaksiyon", Grove "akkor boşalma sıçratma", Faraday "asal gaz içerisinde buharlaştırma", Nahrwolde ve Kundt "joule ısıtması" gibi farklı yöntemleri kullanarak ince filmler üretmişlerdir. Ancak ince filmler üzerine yapılan bu çalışmalar, vakum cihazlarının geliştirilmesine kadar sadece birer laboratuvar çalışması olarak kalmıştır. Vakum cihazları geliştirildikten sonra, modern yöntemlerle elde edilen ince filmlerin kristal yapısının, elektriksel ve optik özelliklerinin araştırılması hız kazanmıştır (Tosun, 2008). Gelişen teknoloji ile birlikte, ince filmlerin kullanım alanları da çeşitlenmektedir. İnce filmler elektronik cihazların ve optoelektronik endüstrisinin temelini oluşturmaktadır. Günlük hayatımızda kullanmakta olduğumuz bilgisayar, cep telefonu, hesap makinesi gibi çoğu cihazda ince filmlere rastlamamız mümkündür.

Katılar elektriksel davranışları bakımından metal, yalıtkan ve yarıiletken olarak üç gruba ayrılırlar. Yarıiletkenler elektriksel iletkenlikleri metallerle yalıtkanlar arasında olan ve öz dirençleri oda sıcaklığında 10^{-2} - 10^9 Ωcm aralığında değişen malzemelerdir

(Kittel, 1996). Bu malzemelerin en belirgin özelliklerinden biri $T=0$ K sıcaklıkta yalıtkan davranış sergilemeleridir. Ayrıca küçük bir katkı ile elektriksel iletkenliklerinin iyileştirilebilmesi ve kontrol edilebilmesi en büyük avantajlarından biridir. Bu durum, yarıiletken filmlerin teknolojik uygulamalarda kullanılma potansiyelini arttırmakta ve araştırmalar bu yönde gelişmektedir.

Yarıiletken ince filmler; tek-katlı epitaksiyel, çok-katlı epitaksiyel ve polikristal filmler olarak üç şekilde üretilebilirler. Tek-katlı ve çok-katlı epitaksiyel filmler ileri teknolojinin kullanımı ile elde edilen maliyeti yüksek filmlerdir. Bu yüzden; bilimsel çalışmalarda daha düşük maliyetle ve pratik olarak elde edilen polikristal filmler tercih edilmektedir. Polikristal filmler metal, cam, seramik, grafit gibi tabanlar üzerine büyütülebilirler.

Yarıiletkenler “elemental yarıiletkenler” ve bileşik yarıiletkenler” olarak iki grupta sınıflandırılabilir. Şekil 1.1’de görüldüğü gibi periyodik cetvelin IV. grubuna ait elementlerden oluşan yarıiletkenler “elemental yarıiletkenler” olarak bilinir. Bileşik yarıiletkenler ise III-V veya II-VI grup elementlerinden oluşur. III-V bileşikleri periyodik cetvelin üçüncü ve beşinci grup elementlerinin bileşik oluşturacak şekilde bir araya gelmesiyle elde edilirler. Bu gruba InSb, GaAs, GaP ve InAs örnek verilebilir. III-V bileşikleri kübik (sphalerite) yapıda kristallenirler ve bağlanma tipleri de ağırlıklı olarak kovalenttir (Nag, 1980). Periyodik cetvelin II-B ve VI-A gruplarında bulunan farklı elementlerden oluşan II- VI grup yarıiletken bileşiklerin bağlanma şekli ise iyonik ve kovalenttir. Bu bileşikler hem kübik hem de hegzagonal yapıda kristallenirler. Bu grubun bileşiklerine CdO, ZnO, CdS, ZnS, CdZnS ve CdSSe örnek verilebilir (Nag, 1980).



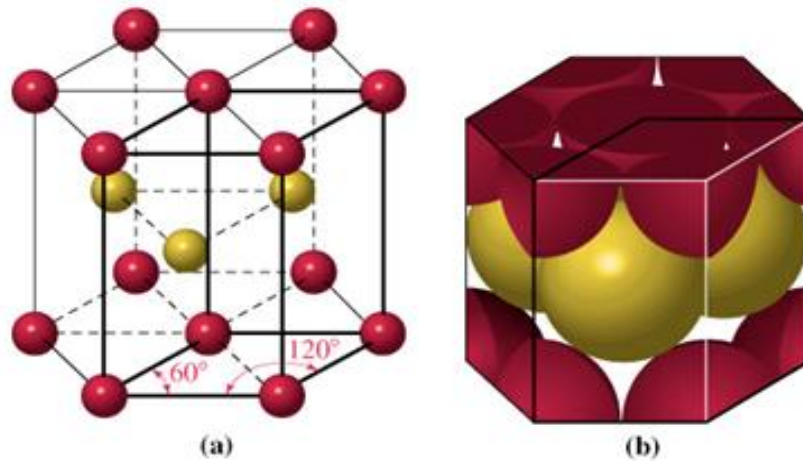
Şekil 1.1. Yarıiletken bileşiklerin periyodik cetveldeki gösterimi (www.sosyalmekan.com).

Yarıiletken bileşikler; moleküler ışın epitaksi (Molecular Beam Epitaxy, MBE), metalorganik kimyasal buhar çöktürme (Metalorganic Chemically Vapour Deposition, MOCVD), kimyasal banyo çöktürme (Chemically Bath Deposition, CBD), sıvı faz epitaksi (Liquid Phase Epitaxy, LPE), kimyasal püskürtme (Spray Pyrolysis, SP), SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) gibi pek çok üretim tekniği ile üretilebilmektedirler. Ancak gaz fazındaki büyütme teknikleri diğerlerine göre oldukça pahalı sistemlerden oluştuğu için, ince film üretim maliyetini düşürmek açısından dezavantaja sahiptirler (Akaltun, 2006). Bu yöntemlerle üretilen yarıiletken bileşikler, uygun opto-elektronik özelliklerinden dolayı görüntü dedektörleri, fotoiletkenler, güneş pilleri, lazerler ve diyotlar gibi pek çok uygulama alanında ilgi çeken malzemelerdir.

1.3. ZnO Bileşiminin Özellikleri

Saydam iletken oksitler elektriği iyi ileten ve görünür bölge içinde yüksek optik geçirgenliğe sahip yarıiletken oksitlerdir. Saydam iletken oksit yarıiletken filmler uygun optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı son yıllarda yoğun bir şekilde çalışılmakta ve oldukça ilgi çekmektedirler.

Saydam iletken oksit grubuna ait olan çinko oksit (ZnO) filmleri, görünür bölgede yüksek optiksel geçirgenliğe (\sim % 80-90) ve yüksek elektriksel iletkenliğe (10^{-1} - 10^{-4} (Ωcm) $^{-1}$) sahiptirler. II-VI grubu yarıiletken bileşiği olan ZnO, oda sıcaklığında geniş bir bant aralığına sahip n-tipi bir yarıiletkendir. ZnO bileşiminin bant aralığı 3.1-3.4 eV arasında değişmektedir. ZnO doğada “mineral zinkit” olarak bulunur. ZnO gibi II-VI grup yarıiletken bileşikler genellikle hekzagonal wurtzite kristal yapısına sahip bileşiklerdir. Şekil 1.2’de hekzagonal wurtzite yapı verilmektedir. Hekzagonal yapıda her Zn atomu, dört O atomu ve on iki Zn atomu ile çevrilmiştir ve bu yapı için örgü sabitleri $a=3,24982$ Å, $c=5,20661$ Å’dur. Ayrıca hekzagonal wurtzite yapıdaki ZnO filmlerinin c-ekseni boyunca (002) tercihli yönelime sahip oldukları bilinmektedir. (Li, 2000).



Şekil 1.2. ZnO’in kristal yapısı: a) Hekzagonal wurtzite yapı, b) Hekzagonal wurtzite yapının üç boyutlu gösterimi (www.itu.edu.tr).

ZnO filmleri, büyük bir eksiton bağlanma enerjisine (60 meV) sahiptir. Serbest taşıyıcı yoğunluğu $5 \times 10^{17} - 3 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$, mobilitesi $180 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ve kırılma indisi 1,95-2,1 arasındadır (Gould and Rahman, 1981, Major, et al., 1983). ZnO filmlerinin elektriksel özellikleri ısıtma işlemi veya uygun katkı ile önemli ölçüde değiştirilebilmektedir (Goyal, et al., 1992; Sanchez-Juarez, et al., 1998).

ZnO doğasında bulunan oksijen boşlukları ve ara durum çinko atomlarının etkisi ile oluşan stokiometresindeki sapmadan dolayı n-tipi iletim özelliğine sahiptir. Ancak, ara durum oksijen ve çinko eksiklikleri olası akseptör düzeyleri de yaratabilir. p-tipi ZnO elde etmek oldukça zordur ve son yıllarda p-tipi ZnO üretmek için yoğun çalışmalar yapılmaktadır. p-tipi ZnO filmler, elektriksel aygıtlar için yapılan uygulamalar açısından oldukça önem taşımaktadırlar (Karakız, 2008.).

ZnO yarıiletken filmleri; darbeli lazer çöktürme, radyo frekans magnetron saçtırma, kimyasal buhar çöktürme, sol-gel, reaktif termal buharlaştırma ve kimyasal püskürtme gibi ince film üretme teknikleri kullanılarak elde edilebilirler (Sanchez-Juarrez, et al., 1998; Goyal, et al., 1992). Bu teknikler içerisinde kimyasal püskürtme tekniği; ekonomik ve kullanışlı olması, vakum gerektirmemesi ve tekrarlanabilir özellikte olması ile dikkat çekmektedir.

ZnO hem mikro-elektronik hem de opto-elektronik cihazlarda pek çok uygulama için kullanılabilen ve üzerinde birçok çalışma yapılan çok kullanışlı bir malzemedir. ZnO filmler; gaz algılayıcılarda, güneş pillerinde, yüzey ses dalga devrelerinde, düz panel göstergelerde, opto-elektronik devre aygıtlarında ve ultra-yüksek frekans elektro-ses dönüştürücülerde kullanılmaktadır (Fahrenbruch, 1997; Natsume, et al., 2000).

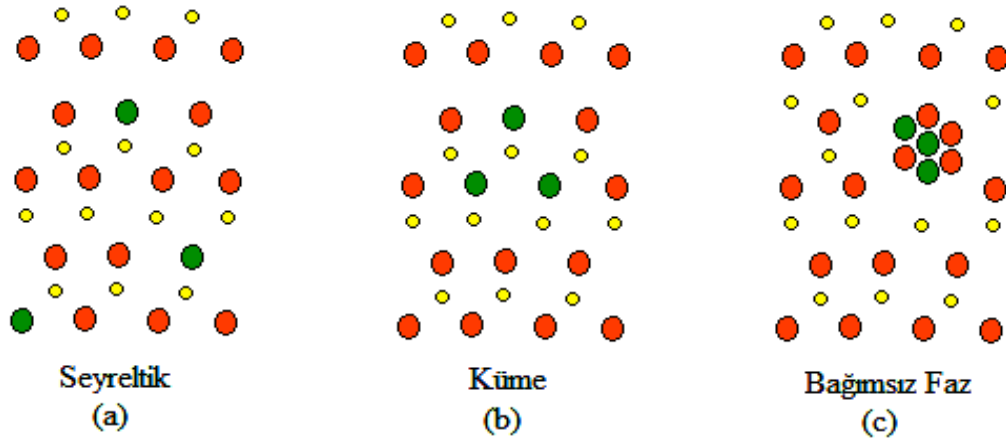
1.4. ZnO:Co Bileşiğinin Özellikleri

Son yıllarda yarıiletken teknolojisinde kullanışlı, hafif, kimyasal işlemlere ve sıcaklığa dayanıklı malzemelerin üretimi için yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Özellikle yarıiletken malzemelere katkı yapılarak fiziksel özellikleri kullanım alanlarına göre en üst seviyeye çıkarılmaya çalışılmaktadır. Yarıiletken malzemelerin bant aralığını, iletkenliğini, taşıyıcı tipini ve taşıyıcı yoğunluğunu değiştirmek veya ayarlamak için kristal örgü içerisine çeşitli safsızlıkların yerleştirilmesine “katkılama” denmektedir. Katkı atomları, donör veya akseptör olmak üzere iki türlü tanımlanır (Sze, 1985). Elektron yoğunluğunun artmasına yol açan safsızlık atomları donör olarak adlandırılır. Donör atomları periyodik cetvelin V. grup elementlerinden (P, N, As) oluşur ve enerji seviyeleri iletim bandının hemen altında bulunur. Bu tür yarıiletkenler “n-tipi yarıiletken” olarak davranır. Hol yoğunluğunun elektron yoğunluğundan daha büyük olduğu p-tipi yarıiletkenler ise akseptör katkılanması ile elde edilir. Akseptör atomları periyodik cetvelin III. grup elementlerinden (In, Al ve Ga) oluşur ve enerji seviyeleri valans bandının hemen üstünde yer alır (Sze, 1985).

Periyodik cetvelde II-A ve III-A grupları arasında kalan B grubu elementlerine geçiş metalleri ya da geçiş elementleri denir. ZnO filmlerinin katkılanması Mn, Co, Ni, Fe ve V gibi geçiş elementleri katkı elementi olarak kullanılmaktadır.

II-VI grup yarıiletken bileşiklerinde oksit yarıiletkenler, sahip oldukları geniş bant aralıkları nedeniyle farklı avantajlara sahiptirler. Oksit yarıiletkenler düşük sıcaklıklarda kolaylıkla üretilebilen, çevreye zarar vermeyen, ekonomik ve uzun ömürlü malzemelerdir. Son yıllarda geleceğin teknolojisinde önemli bir yer tutması beklenen aygıtların yapımında kullanılmak üzere geçiş elementleri ile katkılı oksit yarıiletken filmler üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Manyetik özellik taşımayan atomların bir kısmının, manyetik atomlarla yer değiştirmesi sonucu oluşan yarıiletkenlere “seyreltik manyetik yarıiletkenler” denilmektedir. Yarıiletken malzemelere manyetik safsızlıklar yerleştirilerek, yarıiletkenin manyetik bir özellik kazanması sağlanabilir. Örgü içerisine geçiş metali yerleştirilerek Şekil 1.3’te de gösterilen yapılar oluşturulmaya

çalışılmaktadır. Şekil 1.3 (a)'da görülen seyreltik manyetik yarıiletken yapılar, yarıiletken içerisinde gelişi güzel yerleşen manyetik safsızlıkların oluşturduğu yapılardır. Bu tip yapılardaki manyetik davranışın anlaşılması için pek çok öneri ortaya atılmıştır. Yüksek manyetik katkılanmaya sahip bu bölgeler, yarıiletkenin manyetik özelliğini tayin ederler. Yarıiletken malzemede manyetik davranışa neden olan bir diğer oluşum da, manyetik safsızlıkların örgü içerisinde farklı bölgelerde kümeler halinde bulunmasıdır (Şekil 1.3 (b)). Ayrıca, Şekil 1.3 (c)' deki oluşumlar yarıiletken içerisinde farklı fazlardaki alaşımların da oluşabileceğini göstermektedir. Örgüdeki bu farklı fazlardaki alaşımlar, “spinoidal” olarak nitelendirilirler (Dietl, 2007). Bu grup içerisinde bulunan ve gerek kalıcı mıknatıslanmalarından gerekse diğer üstün özelliklerinden dolayı teknolojide kullanılan malzemelere “ferromanyetik malzemeler” denir. Bu malzemeler zayıf bir dış manyetik alan etkisiyle birbirine paralel olarak yönelmeye başlayan manyetik momentlere sahiptirler ve manyetometre, manyetik kayıt ortamı, veri algılama, konum algılama gibi çok çeşitli kullanım alanları vardır.



Şekil 1.3. Yarıiletken içerisindeki olası manyetik oluşumlar (Dietl, 2007).

Seyreltik manyetik yarıiletken filmleri olarak Ge, Si, GaAs, ZnTe, AlAs, GaP, GaN, ZnSe ve ZnO gibi pek çok film üretilmektedir. Bu filmler arasında ZnO oda sıcaklığında manyetik özellik göstermesinden dolayı en çok araştırılan filmlerden biridir. Bu alanda ZnO:Co filmleri hakkında pek çok araştırma yapılmıştır ve yapılmaya devam etmektedir. ZnO:Co filmlerinin tercih edilmesindeki temel sebep sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özellikleridir.

1.5. Amaç

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, saydam iletken oksit grubuna ait ZnO filmleri sahip oldukları mükemmel yapısal, elektrik, optik ve yüzey özelliklerinden dolayı dikkat çekmektedir. ZnO filmleri fotovoltaik güneş pilleri, gaz sensörleri, fotodiyotlar, saydam elektrotlar ve diğer opto-elektronik aygıtlar başta olmak üzere pek çok alanda kullanılmaktadır. Ayrıca son on yıl içerisinde ZnO filmlerine geçiş elementleri katkılanarak filmlerin manyetik özelliklerini araştırmak ve geliştirmek için de pek çok çalışma yapılmaktadır. ZnO'nun manyetik özelliklerinin iyileştirilmesi ve oda sıcaklığında ferromanyetik özellik kazanabilmesi amacı ile Co, Fe, Mn gibi geçiş elementleri ile katkılama işlemi yapılmaktadır.

Belirtilen gelişmeler göz önüne alınarak, bu çalışmadaki amacımız diğer ince film üretim tekniklerine göre daha pratik ve ekonomik bir teknik olan ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile katkısız ve kobalt katkılı (% 6, 9, 12) ZnO filmlerini düşük maliyetle üretmektir. ZnO:Co filmlerinin oluşumu için uygun parametreleri belirlemek ve elde edilen filmlerin yapısal, optiksel, elektriksel ve yüzey özelliklerini inceleyerek, ZnO filmlerinin fiziksel özellikleri üzerine Co katkısının etkisini araştırmak da amaçlarımız arasındadır. Bu çalışmada hedefimiz ZnO filminin geniş bant aralığını Co elementi katkılayarak düşürmek ve bu şekilde ZnO:Co filmlerinin gün ışığında fotoaktif hale gelmesini sağlayarak fotokatalizör uygulamalarında kullanılabilirliğini araştırmaktır. Ayrıca bu çalışmanın, gelecekte ZnO:Co filmlerinin manyetik uygulamalarda kullanım potansiyelini belirlemek için yapacağımız araştırmalara bir ön çalışma olması da temel hedeflerimiz arasında yer almaktadır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Giriş

Günümüzde gelişmiş elektro-optik özellikleri nedeni ile saydam iletken oksit (SİO) filmler fotovoltaik güneş pilleri ve bazı opto-elektronik cihazlar için büyük öneme sahiptirler. SİO filmler yüksek elektriksel iletkenliğe, görünür bölgede yüksek optik geçirgenliğe sahip, geniş bant aralıklı yarıiletken malzemelerden meydana gelir. SİO filmlerinin fiziksel özelliklerini geliştirmek ve bu alandaki ilerlemeyi sağlamak için farklı üretim teknikleri ve katkı elementleri kullanılarak birçok deneysel çalışma yapılmıştır.

ZnO, çeşitli bilimsel alanlarda kullanılan çok fonksiyonlu bir saydam iletken oksit malzemedir. ZnO filmleri yüksek elektriksel iletkenliğe ve optik geçirgenliğe sahip olmalarından dolayı, metal oksit yarıiletkenleri arasında en çok tercih edilen malzemelerden biridir. Çeşitli katkı atomlarıyla da katkılanarak bazı fiziksel özellikleri daha elverişli hale getirilebilen ZnO filmleri; fotovoltaik güneş pilleri, gaz sensörleri, saydam elektrotlar ve diğer opto-elektronik aygıtlar gibi önemli potansiyel uygulamalarından dolayı dikkat çekmektedir. Özellikle son yıllarda yapılan çalışmalarda manyetik özellik taşıyan elementlerle (Co, Ni, Fe, Mn) katkılandığı takdirde spintronik devre elemanları gibi uygulama alanları da ön plana çıkmaktadır.

ZnO filmlerine yapılan katkılama işlemlerinin hem spintronik ve diğer uygulama alanlarında kullanılabilirliğini arttırmak hem de bilinen fiziksel özelliklerini daha da geliştirmek için son yıllarda pek çok deneysel çalışma yapılmıştır.

2.2. ZnO:Co Filmleri ile İlgili Yapılan Önceki Çalışmalar

Demirselçuk ve Bilgin (2013) tarafından yapılan çalışmada, katkısız ve Co katkılı (% 2, 4, 6) ZnO filmleri ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği kullanılarak, 275 ± 5 °C taban sıcaklığında cam tabanlar üzerine çöktürülerek elde edilmiştir. Filmlerin yapısal, yüzey, elektrik ve optik özellikleri incelenmiştir. Tüm filmlerin polikristal ve hekzagonal wurtzite yapıda olduğu tespit edilmiştir. Katkısız ve % 2, 4 Co katkılı ZnO filmlerinin tercihli yönelimi (002) doğrultusunda iken, % 6 Co katkılı ZnO filminkinin ise (100) doğrultusunda olduğu belirlenmiştir. Sıcak uç tekniği kullanılarak filmlerin n-tipi elektriksel iletkenlik gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca, iki uç tekniği kullanılarak filmlerin elektriksel iletkenlikleri hesaplanmıştır ve Co katkı konsantrasyonu arttıkça filmlerin iletkenliklerinin azaldığı görülmüştür. Filmlerin optik özellikleri incelenerek, soğurma spektrumlarından Co katkılı filmlere ait 570 nm, 615 nm ve 665 nm dalgaboyunda Co^{+2} iyonlarının karakteristik soğurmalarının olduğu tespit edilmiştir. Filmlerin yasak bant aralığı ve Urbach enerjileri sırasıyla 3,25-3,3 eV ve 90-230 meV olarak belirlenmiştir. Filmlerin yüzey özellikleri incelenerek yüzeylerin iğne tipi delikli yapıya sahip oldukları ve Co katkısı ile filmlerin yüzey pürüzlüklerinin azaldığı belirlenmiştir.

Çağlar (2013) tarafından yapılan çalışmada, nanoyapılı ZnO ve ZnO:Co (% 1, 3 ve 5) filmleri sol-gel metodu kullanılarak elde edilmiştir. Filmlerin yapısal özellikleri incelenerek filmlerin hekzagonal wurtzite yapıda oldukları belirlenmiş ve Co elementine ait hiçbir faza rastlanılmamıştır. Tercihli yönelimim (002) doğrultusunda olduğu, ayrıca (100) ve (101) doğrultularında da az da olsa büyüme olduğu gözlenmiştir. Yüzey özellikleri incelenerek, filmlerin taneli yapıda olduğu ve Co katkısı arttıkça bu taneli yapıların küçüldüğü tespit edilmiştir. Optik özellikleri incelenerek, filmlerin geçirgenliklerinin % 80'in üzerinde olduğu belirlenmiştir. Filmlerin açık yeşilden koyu yeşile doğru renklendiği görülmüş ve bu değişim geçirgenlik spektrumları ile desteklenmiştir. Ayrıca, yasak bant aralıklarının Co katkısı ile 3,22 eV'dan 3,3 eV'a kadar arttığı ve maviye kayma olduğu belirlenmiştir. Bant aralığındaki bu artış veya maviye kayma Burstein–Moss etkisi ile açıklanmıştır.

Filmlerin kırılma indisi ve sönüm katsayısı değerlerinin görünür bölgede Co katkısı arttıkça arttığı belirlenmiştir. Wan der Pauw tekniği kullanılarak filmlerin tabaka dirençleri ölçülmüş ve % 1 Co katkılı filmin direnç değerinin ZnO filmininkine göre belirgin bir şekilde arttığı belirlenmiştir. Diğer katkı oranlarında direnç değerlerinin ZnO'e göre yüksek, fakat % 1 Co katkılı filme göre hafif bir azalış sergilediği belirlenmiştir.

Benranmache ve Benhaoua (2012) tarafından yapılan çalışmada, katkısız ve Co katkılı (% 2) ZnO filmleri ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği kullanılarak cam tabanlar üzerine elde edilmiştir. Filmler farklı taban sıcaklıklarında (300, 350, 400 °C) üretilmiş ve yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri üzerine Co katkısının ve taban sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. Katkısız ve Co katkılı filmlerin her ikisinin de polikristal yapıda oluştuğu ve tercihli yönelimlerinin (002) doğrultusunda olduğu belirlenmiştir. Taban sıcaklığının artmasıyla filmlerin kristalleşme seviyelerinin ve tane boyutunun arttığı gözlenmiştir. Ayrıca görünür bölgedeki optik geçirgenliklerinin % 80'in üzerinde olduğu ve taban sıcaklığının artması ile yasak enerji aralıklarının da (3,25-3,36 eV) arttığı belirlenmiştir.

Maqsood, A. et al., (2012) tarafından yapılan çalışmada, sol-gel tekniği kullanılarak ZnO filmleri üretilmiştir. ZnO filmlerinin yüzeysel, yapısal ve Hall etkisi ile elektriksel özellikleri incelenmiştir. Filmlerin > %70 geçirgenliğe sahip olduğu ve kalınlık arttıkça geçirgenliğin azaldığı belirlenmiştir. Yapılan elektriksel ölçümler sonucu filmlerin tabaka direncinin $7,73 \times 10^6 \Omega$ değerinden $1,69 \times 10^6 \Omega$ değerine kadar azaldığı tespit edilmiştir.

Ramakrishna, et al., (2012) tarafından yapılan çalışmada, $Zn_{1-x}Co_xO$ (% 0-12) filmleri 350 °C sıcaklığındaki cam tabanlar üzerine kimyasal püskürtme tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin yapısal, optiksel ve manyetik özellikleri incelenerek, Co katkı oranının bu özellikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Tüm filmlerin hekzagonal wurtzite yapıda oluştuğu ve (002) tercihli yönelime sahip oldukları gözlenmiştir. Filmlerin tane boyutu 20-40 nm olarak hesaplanmıştır.

Filmlerin optik özellikleri incelendiğinde Co katkı miktarı arttıkça yasak enerji aralıklarının azaldığı (3,37-3,18 eV) ve Zn^{+2} iyon sitelerinin Co^{+2} iyonları tarafından işgal edildiği belirlenmiştir. Ayrıca katkısız filmlerin geçirgenlik değerlerinin % 75 civarında olduğu ve Co katkısı ile azaldığı gözlenmiştir. Filmlerin manyetik özellikleri incelendiğinde ise, düşük sıcaklıklarda (~10K) ferromanyetik özellik gösterdikleri saptanmıştır.

Vempati, et al., (2012) tarafından yapılan çalışmada, katkısız ve Co katkılı (% 1-4) ZnO filmleri kuartz tabanlar üzerine döndürerek kaplama tekniği ile depolanmıştır. Elde edilen filmlerin yapısal, yüzeysel, optiksel ve fotoluminesans özellikleri incelenmiştir. Polikristal yapıda oluşan ZnO filmlerinin (100) ve (101) pik şiddetlerinin azaldığı ve Co katkısı arttıkça (002) pik şiddetinin ise arttığı gözlenmiştir. Tane boyutunun 100-150 nm arasında değiştiği belirlenmiştir. Co katkısıyla yasak enerji aralığı değerleri azalmıştır ve soğurma spektrumunda belirli dalga boylarında (570 nm, 615 nm ve 655 nm) Co^{+2} iyonlarına ait karakteristik piklere rastlanmıştır. Fotoluminesans ölçümlerinde, oksijen boşluklarına ait enerji seviyelerinin varlığı gözlenmiştir.

Li, et al., (2012) tarafından yapılan çalışmada, Co katkılı ZnO filmleri kireçleştirme işlemi (calcining process) ile elde edilmiş ve yapısal, yüzeysel ve optik özellikleri incelenmiştir. Yapısal özelliklerin incelenmesi sonucunda, Co elementinin kristal yapıda yer aldığı ve ikinci bir faz olarak Co_3O_4 fazı oluştuğu görülmüştür. Ayrıca filmlerin nanokristal özellik gösterdiği saptanmıştır.

Elilarassi and Chandrasekaran (2011) tarafından yapılan çalışmada, katkısız ve % 2 Co katkılı ZnO filmleri cam tabanlar üzerine basit solüsyon metodu ile elde edilmiştir. Ayrıca filmler 300 ve 500 °C sıcaklıklarında hava ortamında tavlansmıştır. Filmlerin yapısal, morfolojik ve fotoluminesans özellikleri incelenmiştir. Tavlansmış ve tavlansmamış filmlerin polikristal ve hekzagonal yapıda oluştukları belirlenmiştir. Yüzey özellikleri incelendiğinde filmlerin nanoparçacık formunda oluştukları gözlenmiştir. Fotoluminesans ölçümleri, filmlerde mavi, mavi-yeşil, sarı görünür emisyonların varlığını göstermiştir.

Wang, et al., (2011) tarafından yapılan çalışmada, katkısız ve Co katkılı ZnO filmleri cam tabanlar üzerine sol-gel tekniği kullanılarak üretilmiştir. Filmlerin yapısal, yüzeysel, optik ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Co katkısının filmlerin yüzey özellikleri üzerinde önemli derecede değişim yarattığı saptanmıştır. Özellikle % 5 Co katkılı ZnO filmlerinin yüzeylerinde çiçeksi yapılar olduğu görülmüştür. Filmlerin kristalleşme seviyelerinin iyileştiği ve wurtzite yapıda oldukları belirlenmiştir. Yasak enerji aralığı değerleri 3,20-3,26 eV aralığında bulunmuştur. Filmlerin düşük sıcaklıklarda ferromanyetik özellik gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca filmlerin oda sıcaklığında fotoluminesans ölçümleri incelenmiş ve çinko boşlukları, ara durum oksijen, ara durum çinko gibi noktasal kusurların olduğu belirlenmiştir.

Yang, et al., (2011) tarafından yapılan çalışmada, $Zn_{1-x}Co_xO$ filmleri lazer çöktürme tekniği kullanılarak (0001) yönelimine sahip safir tabanlar üzerine farklı taban sıcaklıklarında üretilmiştir. Filmlerin yapısal, yüzeysel ve optik özellikleri üzerine taban sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. Tüm filmlerin kristal yapısının hemen hemen aynı özelliklere sahip olduğu ve taban sıcaklığının yapısal özelliklerde farklılaşma yaratmadığı görülmüştür. Filmlerin yüzey pürüzlülüklerinin taban sıcaklığının artması ile azaldığı belirlenmiştir. Fotoluminesans ölçümlerinden, ZnO filmlerine ait bant kenarına yakın emisyon piklerinin varlığı saptanmıştır.

Bahadur, et al., (2010) tarafından yapılan çalışmada, $Zn_{1-x}Co_xO$ ($0 \leq x \leq 0,10$) filmleri sol-gel tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Filmlerin yapısal, optik ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Katkı oranı arttıkça filmlerin kristalleşme seviyelerinde ve tane boyutunda azalma olduğu gözlenmiştir. $x \geq 0,035$ katkı oranları için ZnO kristal fazının yanı sıra kübik CoO fazına ait olan ikinci bir faz olduğu belirlenmiştir. Filmlerin tercihli yönelimlerinin (002) doğrultusunda olduğu saptanmıştır. Co katkı oranının artması ile yasak enerji aralıklarının (3,26-3,36 eV), kalınlıklarının (78-127 nm) ve kırılma indisi (1,31-1,40) değerlerinin azaldığı görülmüştür. Ayrıca fotoluminesans ölçümlerinden $Zn_{1-x}Co_xO$ filmlerinin 385 nm'de bant kenarı emisyonu ve diğer bazı dalga boylarında geniş emisyon pikleri gösterdiği

saptanmıştır. Geniş emisyon piklerinin kristal yapının kötü ve yapıda kusurların olduğunun bir göstergesi olduğu belirtilmiştir.

Zhuge, et al., (2010) tarafından yapılan çalışmada, $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x \leq 0,377$) filmleri radyo-frekans magnetron saçırma tekniği kullanılarak üretilmiştir. Filmlerin mikro yapısı ve fotoluminesans özellikleri incelenmiştir. Filmlerin kristalleşmesinin tek fazlı ve wurtzite yapıda olduğu belirlenmiştir. Ancak katkı oranı $x=0,313$ olduğunda kristal yapıda Co_3O_4 kristal kümelerine de rastlanmıştır. Fotoluminesans özellikleri incelendiğinde, filmlerin ZnO'e ait zayıf emisyon piklerini gösterdiği görülmüştür.

Subramanian, et al., (2010) tarafından yapılan çalışmada, $Zn_{1-x}Co_xO$ filmleri Si tabanlar üzerine kimyasal püskürtme tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Üretilen filmlerin yapısal, optik ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Kristal yapının hekzagonal wurtzite ve tercihli yönelimin (002) doğrultusunda olduğu belirlenmiştir. Katkı miktarı arttıkça kristalleşme seviyesinin azaldığı görülmüştür. Optik özelliklerinin incelenmesi sonucunda yansıma spektrumlarında Co^{+2} iyonlarına ait karakteristik pikler olduğu saptanmıştır. Ayrıca filmlerin oda sıcaklığında ferromanyetik özellik gösterdiği belirlenmiştir.

Xu, et al., (2010) tarafından yapılan çalışmada, ZnO ve farklı Co katkı konsantrasyonuna (% 0, 0,5, 1, 3 ve 5 mol) sahip ZnO filmleri hidrotermal metot ile elde edilmiştir. Filmlerin hekzagonal wurtzite yapıda oluştuğu ve katkı konsantrasyonu arttıkça kristalleşme seviyesinin bozulduğu görülmüştür. Ayrıca, soğurma spektrumunda Co katkı oranı arttıkça ZnO filmlerine ait bant kenarlarının uzun dalga boyuna doğru kaydığı belirlenmiştir. Fotovoltaik incelemeler sonucunda, Co katkısı ile ZnO filmlerinin fotovoltaik aktivitesinin iyileştiği saptanmıştır.

Yakupoğlu (2010) tarafından yapılan çalışmada, nanofiber ZnO:Co filmleri n-tipi silikon taban üzerine sol-gel tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Üretilen filmlerin yüzey özelliklerinin incelenmesi sonucunda nanofiber yapıda oldukları belirlenmiştir. Ayrıca fotovoltaik ve fotokapasitans ölçümlerinden, filmlerin görünür

ışık sensörü uygulamaları için kullanılabilir özelliklere sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Belgazi, et al., (2009) tarafından yapılan çalışmada, ZnO ve Co katkılı (% 0-0,99) ZnO filmleri 450 °C sıcaklıktaki cam tabanlar üzerine kimyasal püskürtme tekniği kullanılarak üretilmiştir ve yapısal, optik ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Hekzagonal wurtzite yapıda oluşan filmlerde ZnO fazının dışında Co elementine ait başka bir fazın oluşmadığı belirlenmiştir. Optik özellikleri incelendiğinde, filmlerin görünür bölgede \geq % 70 geçirgenliğe sahip olduğu ve Co^{+2} iyonlarının Zn^{+2} iyon sitelerini işgal ettiği sonucuna varılmıştır. Filmlerin yasak enerji aralığının 3,25 eV değerinde olduğu belirlenmiş ve Co katkısı ile önemli bir değişimin olmadığı görülmüştür. Manyetik ölçümler sonucunda düşük sıcaklıklarda filmlerin paramanyetik özellik gösterdiği belirlenmiştir.

Neogi, et al., (2009) tarafından yapılan çalışmada, Co katkılı ZnO filmleri sol-gel tekniği kullanılarak üretilmiştir. Yapısal, yüzeysel ve taşıyıcı özellikleri incelenmiştir. Filmlerin polikristal ve hekzagonal wurtzite yapıda olduğu belirlenmiştir. İncelenen fiziksel özelliklerin Co katkısına bağlı olarak önemli bir şekilde değiştiği sonucuna varılmıştır. Co katkı miktarı arttıkça tane boyutunun ve filmlerin öz dirençlerinin azaldığı belirlenmiştir.

Kumar, et al., (2009) tarafından yapılan çalışmada, katkısız ve Co katkılı ZnO filmleri sol-gel tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Optik özellikleri incelenerek, filmlerde ZnO bant elektronları ve Co^{+2} iyonları arasında sp-d etkileşimi olduğu belirlenmiştir. Yüzey özellikleri incelendiğinde, Co katkısı arttıkça filmlerin tane boyutunun ve pürüzlülük değerlerinin arttığı görülmüştür.

Acosta, et al., (2009) tarafından yapılan çalışmada, ZnO:Co filmleri (100) Si yönelimli tabanlar üzerine kimyasal püskürtme tekniği kullanılarak üretilmiştir. Filmlerin bazı yüzey ve elektrik özellikleri üzerine hem katkı konsantrasyonunun (% 3, 8, 16) hem de taban sıcaklığının (450-500 °C) etkisi araştırılmıştır. Co katkısı arttıkça

filmlerin elektriksel özdirençlerinin arttığı ve minimum elektriksel özdirenç değerinin $5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ olduğu belirlenmiştir. Farklı taban sıcaklıklarında üretilen filmlerin homojen yapıda ve birbirine benzer yüzey özelliklerine sahip olduğu görülmüştür.

Liu, et al., (2008) tarafından yapılan çalışmada, ZnO:Co filmleri radyo frekans magnetron saçırma tekniği kullanılarak üretilmiştir. Yapısal özelliklerinden Co^{+2} iyonlarının Zn^{+2} iyonlarının yerini işgal ettiği ve kristal yapının hegzagonal wurtzite yapıda olduğu belirlenmiştir. Co katkı miktarı arttıkça donör etkisinin arttığı gözlenmiştir. Ayrıca tüm filmlerin oda sıcaklığında ferrromanyetik özellik gösterdiği saptanmıştır.

Bacaksız, et al., (2008) tarafından yapılan çalışmada, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ filmleri kimyasal püskürtme tekniği kullanılarak üretilmiştir. Yapısal özellikleri incelendiğinde, tüm filmlerin polikristal wurtzite yapıda oldukları belirlenmiştir. Co katkı konsantrasyonunun değişmesi ile filmlerin yüzey özelliklerinde önemli bir değişim olmadığı görülmüştür. Ayrıca oda sıcaklığında yapılan ölçümler sonucu, % 3 Co katkılı ZnO filmlerinin ferromanyetik özellik gösterdiği belirlenmiştir.

Guo, et al., (2008) tarafından yapılan çalışmada, Co katkılı ZnO filmleri termal depozisyon tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Co^{+2} iyonlarının Zn^{+2} iyonlarının yerini işgal ettikleri belirlenmiştir. Ayrıca yasak enerji aralıklarının ve yük transfer geçişlerinin Co katkı miktarının artması ile azaldığı belirlenmiştir.

Song, et al., (2007) tarafından yapılan çalışmada, Co katkılı ZnO filmleri saçırma tekniği ile elde edilmiştir. Filmlerin oda sıcaklığında ferromanyetik özellik gösterdiği saptanmış ve % 4 Co katkılı ZnO filmlerinde yüksek Curie sıcaklıklarında (750 K) belirlenmiştir.

Kang, S.J. et al, (2007) tarafından yapılan çalışmada, pulslu lazer depolama tekniği kullanılarak safir tabanlar üzerine farklı taban sıcaklıklarında (200-300-400-500-600 °C) depolanmıştır. Elde edilen filmlerin yapısal, fotoluminesans ve Hall etkisi ile elektriksel özellikleri incelenmiştir. Filmlerin polikristal yapıda ve tercihli

yönelimlerinin (002) doğrultusunda olduğu belirlenmiştir. Oda sıcaklığında yapılan fotoluminesans ölçümlerinden güçlü bir görünür emisyon ve zayıf bir sarı emisyon pikinin varlığı tespit edilmiştir. Taban sıcaklığının artması ile elde edilen filmlerde oluşan sarı emisyonun yeşil emisyonla kaydığı belirlenmiştir. Hall ölçümleri ile elde edilen sonuçlara göre, en iyi değerler 500 °C sıcaklıkta üretilen ZnO filmlerinde gözlenmiş ve bu filmler için yüksek taşıyıcı yoğunluğu ($4,46 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) ve düşük elektriksel özdirenç ($0,336 \text{ } \Omega\text{cm}$) değerleri elde edilmiştir.

El Mir, et al., (2007) tarafından yapılan çalışmada, oda sıcaklığında magnetron saçırma tekniği kullanarak Co ve Al katkılı ZnO nanokristal filmleri elde edilmiştir. Filmlerin yapısal, optik ve elektrik özellikleri incelenmiştir. Yapısal özellikleri incelenerek filmlerin polikristal yapıda oluştuğu ve tercihli yöneliminin (002) doğrultusunda olduğu tespit edilmiştir. Filmlerin tanecik boyutları ~30 nm olarak belirlenmiştir. Görünür bölgede filmlerin % 90'dan daha yüksek geçirgenlik değerlerine sahip olduğu ve elektriksel özdirencinin de $3,5 \times 10^{-4} \text{ } \Omega\text{cm}$ olduğu görülmüştür. Ayrıca filmlerin mobilitesi ~50 cm^2/Vs , taşıyıcı yoğunlukları $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ olduğu ve n-tipi elektriksel iletim özelliği sergiledikleri belirlenmiştir.

Brihi, et al., (2007) tarafından yapılan çalışmada, Co katkılı ZnO filmleri Al_2O_3 tabanlar üzerine reaktif magnetron saçırma tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Filmlerin üretimi için taban sıcaklığı 600 °C olarak seçilmiştir. Elde edilen filmler daha sonra lazerle tavlama işlemine tabi tutulmuşlardır. Filmlerin kalınlıkları 400 nm olarak belirlenmiştir. Filmlerin kristal yapısının hegzagonal wurtzite yapıda olduğu tespit edilmiş ve Co elementine ait herhangi bir faza rastlanılmamıştır. Lazerle tavlama işleminin filmlerin yüzey özellikleri üzerinde belirgin iyileşmeler yarattığı ve pürüzlülük değerlerinin azaldığı saptanmıştır. Ayrıca manyetik ölçümler sonucu lazerle tavlanan filmlerin oda sıcaklığında ferromanyetik özellik gösterdiği belirlenmiştir.

3. YARIİLETKEN MALZEME ANALİZ TEKNİKLERİ

3.1. Giriş

Teknolojik uygulamalarda kullanılacak olan yarıiletken malzemelerin elektrik, optik, yapısal ve yüzey özellikleri aygıt verimini önemli derecede belirler. Bu yüzden çeşitli üretim teknikleri ile oluşturulan yarıiletken malzemelerin belirtilen fiziksel özelliklerinin uygun analiz teknikleri kullanılarak incelenmesi önemlidir. Bu bölümde ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile üretilen ZnO:Co filmlerinin fiziksel özelliklerinin incelenmesinde kullanılan analiz teknikleri hakkında bilgi verilecektir.

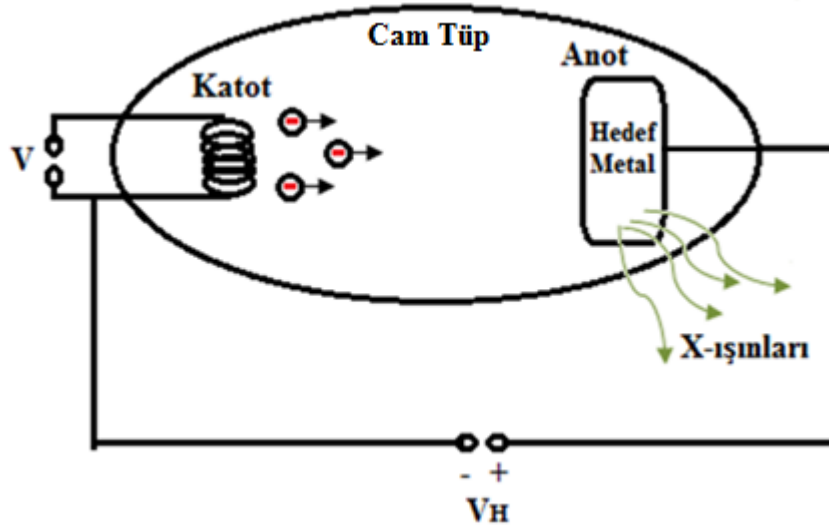
3.2. X-Işını Kırınımı Tekniği

Günümüz görüntüleme tekniklerinin temelini oluşturan ve bilimin çeşitli alanlarında yeni bir çağ açan X-ışınları 1895 yılında Alman Fizik Profesörü W. C. Röntgen tarafından keşfedilmiştir. X-ışınları; W. C. Röntgen'in havası boşaltılmış cam tüp kullanarak gazlarda elektriğin iletilmesi konusunda yaptığı deneylerde tamamen rastlantı sonucu, baryum platin siyanür kaplı bir kağıdın yakınında duran siyah karton kaplı katot ışını tüpünü açtığı anda oluşan ışıltıları fark etmesiyle bulunmuştur (Beiser, 1997). Bu keşiften sonra X-ışınlarının elektromanyetik dalgalar olduğu açıklığa kavuşmuştur.

X-ışınları dalgalı boyları 0,1-100 Å arasında değişen ve elektromanyetik spektrumda gama ışınları ile mor ötesi ışınlar arasında yer alan elektromanyetik dalgalarıdır. X-ışınlarının frekansı görünür ışığın frekansından ortalama 1000 kat daha büyük olduğu için, enerjileri görünür ışığın enerjisinden daha yüksektir. Buna göre, bu ışınları belirleyen iki özellik kısa dalgalı boyuna ve yüksek enerjiye sahip olmalarıdır.

Dalgaboyları küçük ve gericilik dereceleri fazla olan X-ışınlarına “sert X-ışınları”; dalgaboyları büyük ve gericilik dereceleri az olan X-ışınlarına ise “yumuşak X-ışınları” denir. Atom ağırlığının artması X-ışınların gericilik derecesini azaltır (Arslan, 2010).

X-ışınlarını elde etmek için X-ışını tüpleri kullanılır. Şekil 3.1’de X-ışını tüpü ve X-ışınlarının oluşumu verilmektedir. Şekil 3.1’de görüldüğü gibi, tungsten flaman ısıtıldığında yayılan elektronlar, metal hedef (anot) ile katot arasında uygulanan hızlandırma geriliminin (V_H) etkisi ile hızlandırılırlar. Bu şekilde elektrik alan içinde yüksek enerji kazandırılan elektronların metal hedefe çarparak aniden yavaşlatılması sonucu “sürekli X-ışınları” oluşur. Uygulanan hızlandırma gerilimi hedef metal için karakteristik olan bir gerilim değerini geçtiğinde ise, yüksek enerjili elektronlar hedef metalin iç kabuk elektronları ile etkileşerek bir elektron söker (Skoog, et al., 1998). Kopan elektronun yerini dış kabuktaki bir elektron doldurduğunda, bu elektron geçişinden kaynaklanan enerji farkı “karakteristik X-ışını” olarak yayınlanır.



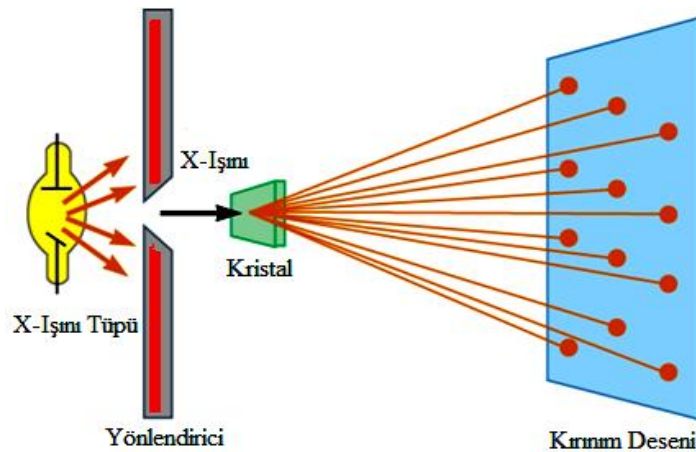
Şekil 3.1. X-ışını elde etmede kullanılan X-ışını tüpü.

Kristal yapı, üç boyutlu uzayda düzgün tekrarlanan bir deseni temel alan bir atomik yapıya sahiptir. Bu nedenle katıların kristal yapısı, yapıda bulunan atom

gruplarının ya da moleküllerinin katıya özgü olacak şekilde geometrik bir düzende bir araya gelmeleri ile oluşur. Bilinmeyen kristal yapıların tayininde X-ışını kırınım desenlerinden faydalanılır. Kırınım desenlerinin optik kırınım ağları ile elde edilmesinde bazı doğal güçlükler ortaya çıkmaktadır. Kırınım olayının etkin bir biçimde gözlenebilmesi için, deneyde kullanılması gereken optik kırınım ağlarının çizgi aralıklarının merteye olarak X-ışınlarının dalgaboyu ile kıyaslanabilir düzeyde olması gerekir. Oysa çizgi aralıkları bu kadar küçük mertebede olan bir optik kırınım ağının yapılması, teknik olarak mümkün değildir.

Max von Laue; kristalde komşu atomlar arasındaki uzaklıkların birkaç angstrom mertebesinde olduğuna dikkat çekerek, kristal düzlemlerinin X-ışınları için başarılı bir kırınım ağı olarak görev yapabileceğini öne sürmüştür. Böyle bir kristal ağın optik ağlardan en önemli farkı üç boyutlu bir düzene sahip olmalarıdır. Kristal yapı ve yapı içerisindeki atomların dizilimleri ilk kez Max von Laue (1912) tarafından X-ışını kırınım desenleri kullanılarak incelenmiştir (Gündüz, 1999).

X-ışını kırınım deseninin elde edilmesi Şekil 3.2’de verilmektedir. Kristal üzerine bir X-ışını demeti gönderildiğinde, kristal atomları X-ışınları için birer kırınım merkezi olarak davranırlar. Kırınımına uğrayan ışınlar bir fotoğraf plağı üzerine düşürüldüğünde kristale ait bir kırınım deseni elde edilir. Kırınım desenlerinden yararlanılarak malzemenin kristal yapısı ile ilgili önemli bilgilere ulaşılır (Culity, 1996).



Şekil 3.2. Kırınım desenlerinin elde edilmesi (<http://www.xraydiffrac.com>).

X-ışınları incelenecek kristal üzerine düşürüldüğünde, kristaldeki paralel düzlemler tarafından saçılmaya uğrarlar. Kırınım olayı, kristaldeki atomların oluşturduğu farklı düzlemlerden saçılan elektromanyetik dalgaların yapıcı girişimleri sonucu gerçekleşir. X-ışınlarının kristal yapıda kırınımı;

$$n\lambda=2d\sin\theta \quad (3.1)$$

ile verilen ‘‘Bragg Kanunu’’ ile açıklanır. Burada n ; yansıma mertebesini veren bir tamsayı, λ ; gönderilen ışığın dalgaboyu, d ; düzlemler arası mesafe ve θ , Bragg açısıdır. Bragg koşulunun sağlandığı durumda, saçılan X-ışınları yapıcı girişim yaparak birbirlerini güçlendirmiş olacaktır (Cullity, 1978; Dikici, 1993).

Katıların kristal yapılarını incelemek için X-ışınları kullanılarak geliştirilen tekniğe ‘‘X-ışını kırınım (XRD)’’ tekniği adı verilir. X-ışınlarının dalgaboylarının atomlar arası mesafe ile kıyaslanabilir olması ve incelenen malzemenin fiziksel özelliklerini ya da yapısını bozmaması bu tekniğin ince film analizinde kullanılmasına imkân sağlar. Her bir kristalin kırınım deseni bir nevi parmak izi gibidir ve o kristali tanımlar. XRD tekniği, analiz sırasında malzemeyi tahrip etmez ve çok az miktardaki malzemelerin dahi analizinin yapılmasını sağlar. XRD cihazları, malzemeye X-ışını göndererek kırınımına uğrayan ışınların verilerini toplar. Her malzeme kristal yapısına göre üzerine gelen ışınların farklı açılarda ve şiddetlerde kırınımına uğratar ve bu veriler çok hassas bir şekilde analiz edilir (Hook, 1999).

XRD tekniği kullanılarak malzemenin kristal yapısı, kristalleşme seviyesi veya fazın saflığı ve tek kristal veya polikristal olma durumu hakkında bilgi edinilebilir. XRD deseninde görülen piklerin şiddetleri, yarı pik genişlikleri ve zemin (background) şiddeti malzemenin kristalleşme seviyesi hakkında fikir verir. İyi bir kristalleşme seviyesine sahip bir malzemenin XRD deseninde, şiddeti minimum olan bir zemin üzerinde yüksek şiddetli ve yarı pik genişlikleri dar olan pikler gözlenir. Spektrum üzerinde zemin şiddetinin yüksek olması düşük şiddete sahip pikleri

görüntülenemeyecek hale getirir (Durlu, 1992). Ayrıca XRD tekniği kristaldeki doğrultuları, kristalin örgü sabitlerini ve polikristal malzemelerde tane boyutlarını belirleme imkanı da sunar.

Polikristal malzemeler, atom dizilimlerinin farklı olduğu pek çok taneden oluşur. Komşu taneleri birbirinden ayıran yüzey kusurları “tane sınırları” olarak adlandırılır. Her bir tanedeki atomların büyüme yönleri farklı olduğu için, tane sınırlarındaki atomların yerleşimleri düzgün değildir. Tane sınırlarında bazı atomların gerilmiş halde bulunmaları tane sınırı bölgesinin enerjisini yükseltir. Tane sınırlarının yüksek enerjisi ve gevşek yapısı yabancı atomların malzeme üzerinde büyümesi için uygun bir ortam oluşturur. Tane sınırları malzemenin fiziksel özelliklerini etkilemektedir. Buna bağlı olarak tane büyüklüğü de malzemenin fiziksel özelliklerini etkileyen diğer bir önemli parametredir. Tane büyüklüğünün artması veya azalması sonucu malzeme içerisindeki tane sınırlarında değişiklik olacaktır. Polikristal yapılar birden fazla faz içerebilir. Bu durumda polikristal yapının özelliği doğal olarak her fazın tek başına sahip olduğu özelliğe ve bu fazların polikristal yapı içinde bulunuş şekline bağlı olacaktır. Kristal tanelerinden birinin boyutu 10^{-5} cm den daha küçük olursa, genellikle tanecik (grain) terimi kullanılır. Her fazın tanelerinin boyutu, mükemmelliği ve yönü diğer fazlardaki tanelerinkinden farklıdır. XRD desenlerinden yararlanarak bir kristalin tane büyüklüğü,

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.2)$$

şeklinde ifade edilen Scherrer eşitliği ile hesaplanmaktadır. Burada, D ; tane büyüklüğü, λ ; gönderilen X-ışınının dalgaboyu, β ; ilgili kristal yönü için radyan olarak yarı pik genişliği, θ , pikin maksimum şiddet değerine karşılık gelen açığı gösterir (Cullity, 2001).

Bir kristalde yapılanma katsayısı (Texture coefficient, TC); kristali oluşturan tanelerin tercihli büyüme yönü hakkında bilgi verir. Tercihli yönelim, farklı yönelimlere sahip tanelerin hangi yönde baskın bir şekilde büyüdüğünü anlamamızı

sağlar. XRD verilerinden yararlanarak bir kristalin tercihli yönelimini belirlemek için Haris analizi yapılır. Yapılanma katsayısı ifadesi;

$$TC = \frac{I_{(hkl)}/I_0(hkl)}{N^{-1} \sum I_{(hkl)}/I_0(hkl)} \quad (3.3)$$

ile verilir. Burada, $I_0(hkl)$; (hkl) düzleminin standart şiddetini, $I(hkl)$; (hkl) düzleminin gözlenen şiddetini ve N ise kırınım deseni üzerindeki toplam pik sayısını ifade eder (Nair, et al., 1998; Connoly, 2003).

Bir kristal malzeme asla mükemmel değildir ve içerisinde mutlaka kusurlar barındırır. Bu kusurların, malzemenin makroskopik özellikleri üzerinde büyük etkisi vardır. Bir kristaldeki deformasyon sonucu, mikro ve makro gerilmeler oluşabilir. Mikro gerilmeler, malzemede çekme/sıkışma gibi etkiler olduğunda oluşur ve XRD deseninde gözlenen piklerin genişlemesinden anlaşılır. Makro gerilmeler ise, örgü parametreleri değişeceğinden XRD deseninde oluşan kaymalar sonucu anlaşılır (Joseph, et al., 1999). Bu kusurlara bağlı olarak elde edilen XRD desenlerinden malzemenin dislokasyon yoğunluğu (δ) ve makro gerilme ($\langle e \rangle$) değerleri hesaplanabilir.

Dislokasyon; kristal yapıda atomların bir çizgi boyunca hatalı dizimleri sonucu oluşan çizgisel kusurlara denir. Dislokasyon yoğunluğu ise; bir malzemenin belli bir kısmında bulunan dislokasyonların sayısının bir ölçüsüdür. Ayrıca δ dislokasyon yoğunluğu, dislokasyonun birim hacimdeki toplam uzunluğu bir başka deyişle birim alanı kesen dislokasyon çizgilerinin sayısı olarak da tanımlanır (Akyüz, 2005). Dislokasyon yoğunluğu Williamson ve Smallman tarafından verilen,

$$\delta = \frac{n}{D^2} \quad (3.4)$$

ifadesi kullanılarak hesaplanabilir (Williamson, et al., 1956). Minimum δ değeri için $n=1$ alınır. Küçük δ değerleri malzemenin kristalleşme seviyesinin iyi olduğunu gösterir (Zhao, et al., 2002).

XRD desenlerinde gözlenen piklerin pozisyonlarındaki hafif kaymalar ile varlığını gösteren makro gerilme kusuru ise, sıkışmış veya genişlemiş örgü düzlemlerine sahip tanelerin bulunduğunu gösterir (Joseph, et al., 1999). Makrogerilme $\langle e \rangle$;

$$\langle e \rangle = \frac{d - d_0}{d_0} \quad (3.5)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanabilir. Burada d ; deformasyon halinde düzlemler arası mesafeyi ve d_0 ise deformasyon olmadığı durumdaki düzlemler arasındaki mesafeyi göstermektedir (Vigil, et al., 2001). Makro gerilme ifadesi pozitif veya negatif değerler alabilir. Eğer malzemenin makro gerilme değeri pozitif ise düzlemler arası uzaklıklarda artma, negatif ise azalma görülür.

3.3. UV-VIS Spektrofotometri Tekniği

Yarıiletken filmler, bilimsel ve endüstriyel çalışmalar için önemli bir yere sahiptir. Bundan dolayı, elde edilen yarıiletken malzemelerin diğer fiziksel özellikleri gibi optik özellikleri de teknolojiye kullanım potansiyellerini belirlemek amacıyla araştırılmaktadır. Yarıiletken malzemelerin optik özelliklerinin incelenmesinin, malzemelerin bant yapısının anlaşılmasına, elektron ve hollerin davranışlarının belirlenmesine ve malzemenin diğer fiziksel özelliklerinin aydınlatılmasına büyük katkısı vardır.

Bir yarıiletken üzerine foton demeti gönderildiğinde; atomların elektronları ile fotonların etkileşmesi sonucunda soğurma, geçirgenlik, yansıma ve kırılma gibi bazı optik olaylar meydana gelir (Askeland, 1998). Soğurma bir malzemenin içerisindeki elektriksel yüklerin malzeme üzerine düşürülen elektromanyetik dalgalarla etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan enerji kaybı olarak tanımlanmaktadır (Omar, 1993). Bu enerji

kayıbı malzemenin atomları tarafından kullanılır. t kalınlığında herhangi bir malzeme, elektromanyetik dalga ile etkileştiğinde, Beer-Lambert yasası;

$$I=I_0e^{-\alpha t} \quad (3.6)$$

eşitliği ile verilir. Burada, I_0 ; malzeme üzerine gönderilen elektromanyetik dalganın şiddetini, I ; t kalınlığındaki malzemeden geçen elektromanyetik dalganın şiddetini ve α ; soğurma katsayısını ifade etmektedir. Buna göre α ,

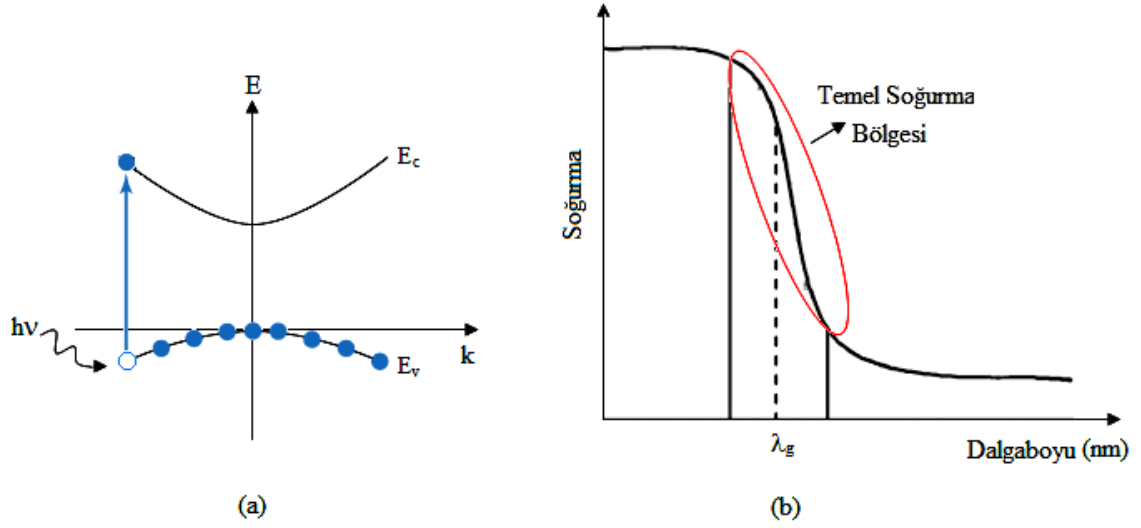
$$A= \log_{10}(I_0/I) \quad (3.7)$$

$$\alpha=2.303 A/t \quad (3.8)$$

eşitlikleri ile bulunabilir. Burada A ; soğurganlık olup optik yoğunluk olarak da bilinir. Soğurma katsayısı α ; elektromanyetik dalganın dalgaboyuna, malzemenin yoğunluğuna ve malzemenin yasak enerji aralığına bağlı olarak değişir (Nadeem, 2000).

Yarıiletken malzemelerde fotonların soğurulması; temel soğurma, eksitonlar tarafından soğurma, katkı atomları tarafından soğurma ve serbest yük taşıyıcıları tarafından soğurma olmak üzere dört farklı şekilde meydana gelir.

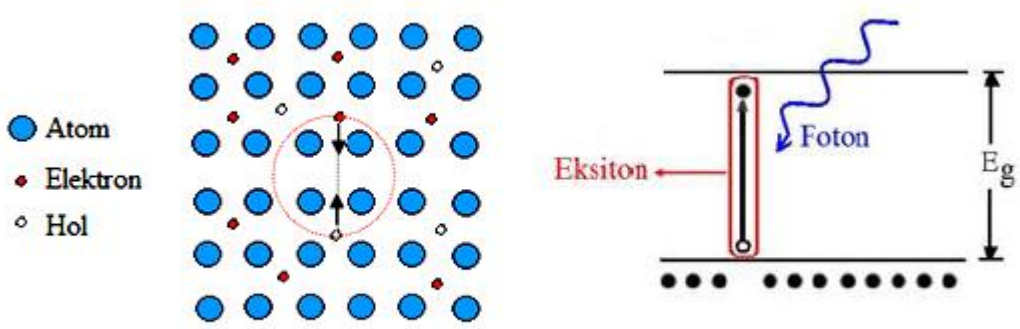
Yarıiletken malzeme üzerine gelen bir fotonun enerjisi, yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya ondan daha büyük ($h\nu \geq E_g$) ise, Şekil 3.3 (a)'da görüldüğü gibi yarıiletkenin valans bandındaki bir elektron bu fotonu soğurur ve iletim bandına geçer. Bu geçişin sonucunda elektron ardında bir hol bırakır ve böylece elektron hol çifti oluşur. Bu olaya “temel soğurma olayı” adı verilir. Şekil 3.3 (b)'de görüldüğü gibi, temel soğurma olayı kendini soğurma spektrumundaki hızlı artışla belli eder ve bu bölge “temel soğurma bölgesi” olarak bilinir. Ayrıca bir yarıiletkenin yasak enerji aralığının belirlenmesinde temel soğurma olayından yararlanır.



Şekil 3.3. Yarıiletkenlerde (a) elektron ve hol oluşumu ve (b) soğurma spektrumu.

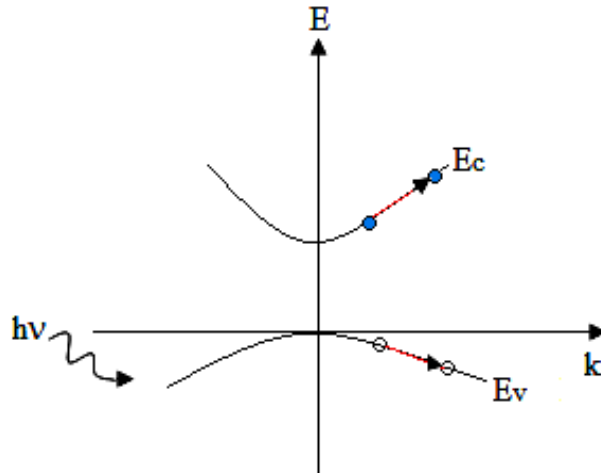
Yarıiletkenlerde bağlı bir elektron ile hol birbirlerini Coulomb kuvvetiyle çekerler ve birbirlerinin etrafında dönerler. Bu şekilde oluşan elektron-hol çiftine eksiton denir (Şekil 3.4). Eksitonlar, kristal içinde dolaşıp enerji iletebilirler; ancak yüksüz olduğu için yük iletmezler.

Eksitonlar tarafından soğurma olayının gerçekleşebilmesi için, fotonun enerjisi $h\nu$ ve eksitonun bağlanma enerjisi E_{eks} olmak üzere; $h\nu \geq E_g - E_{eks}$ şartının sağlanması gerekir. Eksiton enerjisi çok küçük (meV mertebesinde) olduğu için oda sıcaklığında deneysel olarak gözlenemez. Bu yüzden eksitonların varlığı sıvı helyum gibi düşük sıcaklıklarda gözlenebilir. Eksitonlar bağlanma enerjilerine göre güçlü bağlı eksitonlar (Frenkel Eksitonları) ve zayıf bağlı eksitonlar (Mott-Wannier Eksitonları) olarak sınıflandırılırlar.



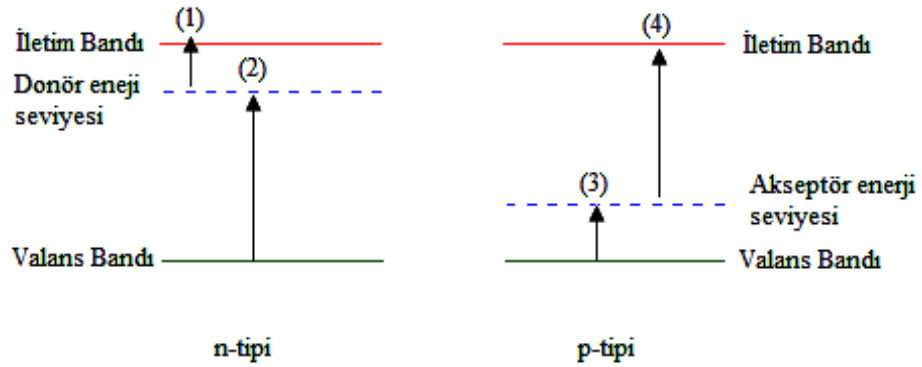
Şekil 3.4. Eksiton oluşumu ve enerji seviyesi (www.acikders.org.tr).

Serbest yük taşıyıcıları tarafından soğurma olayında, gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığından küçüktür. Bu durumda gelen foton valans bandındaki bir hol ya da iletim bandındaki bir elektron tarafından soğrulur ve Şekil 3.5'te görüldüğü gibi serbest yük taşıyıcıları aynı bant içerisinde daha yüksek enerji seviyelerine uyarılır.



Şekil 3.5. Serbest yük taşıyıcıları tarafından soğurma olayı (Söyleyici, 2011).

Katkı atomları tarafından soğurma olayı ise katkı yarıiletkenlerde meydana gelir. Bu olayda, yarıiletkene gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığından küçüktür ve doğal olarak valans bandındaki bir elektron iletim bandına çıkamaz. Bu durumda gelen foton katkı yarıiletkenin tipine göre donör veya akseptör olarak davranan tuzaklar tarafından soğrulur ve bu olay katkı atomları tarafından soğurma olayı olarak adlandırılır. Şekil 3.6'da sırası ile n-tipi ve p-tipi yarıiletkenler için yasak enerji aralığından düşük enerjili bir fotonun soğrulması durumunda enerji seviyeleri arasında oluşabilecek geçişler verilmektedir. Burada (1) numaralı geçiş donör-iletim bandı, (2) numaralı geçiş valans bandı-donör, (3) numaralı geçiş valans bandı-akseptör ve (4) numaralı geçiş de akseptör-iletim bandı arasında oluşabilecek durumları göstermektedir.



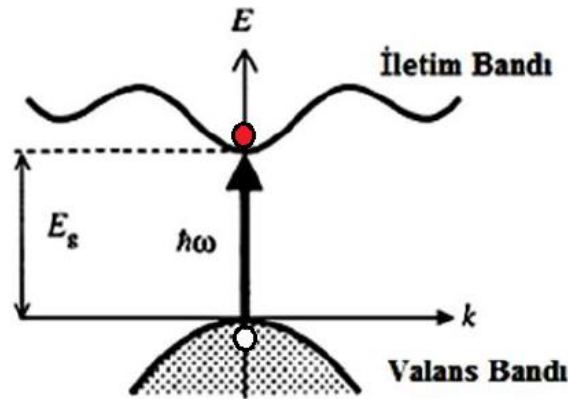
Şekil 3.6. n-tipi ve p-tipi yarıiletkenlerde olası geçişler (Akyüz, 2005).

Yarıiletken malzemeler gelen elektromanyetik dalganın dalgaboyuna göre opak ya da saydam özellik gösterirler. Bu iki temel özelliği birbirinden ayıran sınır “temel soğurma sınırı” olarak adlandırılır. Yarıiletkenlerde temel soğurma sınırında direkt ve indirekt olmak üzere iki tür geçiş olabilir. İki durumda da geçişte kullanılan yollar farklı olmakla birlikte elektronlar valans bandından iletim bandına geçerler (Arabacı, 2001). Şekil 3.7’de görüldüğü gibi, iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji momentum uzayında aynı k değerinde ($\Delta k = 0$) ise, geçişler direkt geçiş olarak gerçekleşir (Kittel, 1976; Smith, 1990). Bu geçişte valans bandındaki bir

elektronun iletim bandına geçebilmesi için, enerjisi yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığına eşit ya da büyük olan bir fotonu soğurması gerekir. Direkt geçişlerde enerji ve momentum aynı anda korunmalıdır. Direkt bant aralıklı yarıiletkenlerde elektron valans bandından iletim bandına momentumunda bir değişiklik olmadan geçtiği için, momentumun korunumunda fononlara ihtiyaç duyulmaz. Bu tip geçişler için soğurma katsayısı α , foton enerjisi $h\nu$ ve yasak enerji aralığı E_g arasındaki bağıntı;

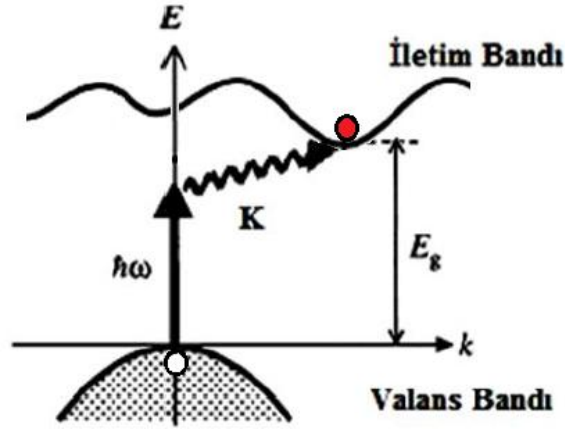
$$n_0 \alpha h\nu \cong (h\nu - E_g)^n \quad (n_0=1) \quad (3.9)$$

ifadesi ile verilir (Omar, 1975). Burada n_0 kırılma indisi ve n izinli direkt geçişler için 1/2 ve izinsiz direkt geçişler için 3/2 değerini alan bir sabittir. $(\alpha h\nu)^2$ 'nin enerjiye ($h\nu$) karşılık çizilen grafiğinin lineer kısmının enerji eksenini $(\alpha h\nu)^2=0$ ' da kestiği noktanın enerji değeri, direkt bant aralıklı yarıiletken malzemenin bant aralığını verir. Bu yöntem "optik metot" olarak bilinir (Nag, 1980; Paraguay, et al., 1999) ve yarıiletkenlerin bant yapılarının araştırılmasında yaygın olarak kullanılır. Bir yarıiletkende optik geçişler ve yasak enerji aralığı hakkında doğru ve kesin bilgi bu yöntemle elde edilebilir.



Şekil 3.7. Yarıiletkenlerde direkt bant geçişi (Fox, 2001).

Bir yarıiletkende iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı k değerine karşılık gelmiyorsa ($\Delta k \neq 0$), bu tür banda “indirekt bant” adı verilir. Şekil 3.8’de görüldüğü gibi, böyle bir malzemede valans bandından bir elektronun iletim bandına geçmesi indirekt geçiş ile sağlanır. İndirekt geçişlerde foton, momentumda bir değişim sağlayamayacağı için iki adımlı bir işleme ihtiyaç duyulur ve momentum korunumu bir fonon etkileşmesi ile gerçekleşir (Pankove, 1971; Mott and Davis, 1979).

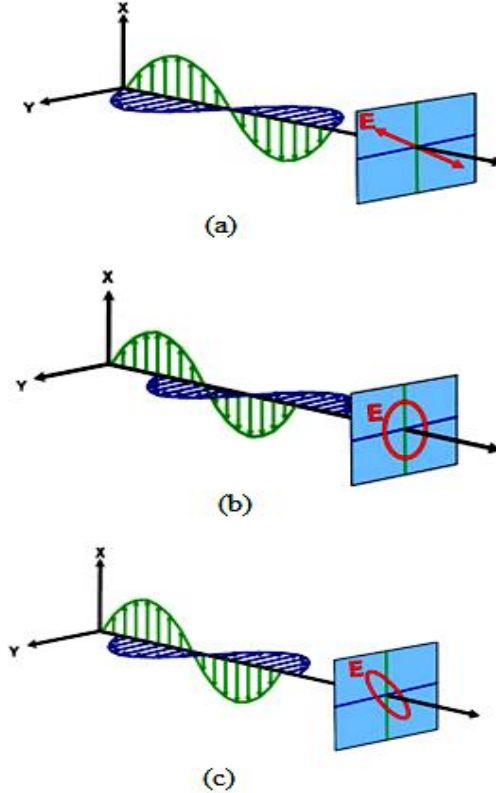


Şekil 3.8. Yarıiletkenlerde indirekt geçiş (Fox, 2001).

3.4. Spektroskopik Elipsometri Tekniği

Spektroskopik elipsometri tekniği, malzeme üzerine gelen kutuplanmış ışığın kutuplanma durumunda değişiklik yapan optik sistem hakkında bilgi elde edilmesini sağlayan bir tekniktir. Bu teknik ile ışığın bir malzemeden geçmesi veya yansması sırasında kutuplanma durumundaki değişiklik ölçülür. Bundan dolayı; ışığın yapısı, madde ile ilişkisi, kutuplanma çeşitleri gibi konular elipsometri tekniği için önemli faktörlerdir.

Elipsometri tekniğinde esas olan elektromanyetik dalganın elektrik alanının salınımının incelenmesidir. Her yönde titreşen elektrik alan bileşenlerine sahip ışığa “kutuplanmamış ışık (normal ışık)” adı verilir. Belirli bir yönde titreşen elektrik alan bileşenlerine sahip ışık ise “kutuplanmış ışık” olarak bilinir. Kutuplanmış ışık doğrusal, dairesel ve eliptik kutuplanmış ışık olarak üç grupta incelenebilir. Şekil 3.9 (a)’da görüldüğü gibi, elektrik alanın x ve y bileşenleri ile aynı fazda olan kutuplanmış ışığa “doğrusal kutuplanmış ışık” denir ve doğrusal kutuplayıcı yardımıyla normal ışık doğrusal kutuplanmış ışığa dönüştürülür. Elektrik alanın x ve y bileşenleri arasında 90° faz farkı olan ışık “dairesele kutuplu” ışıktır (Şekil 3.9(b)). Eğer bileşenler arasındaki faz farkı rastgele bir değere sahip ise Şekil 3.9(c)’de görüldüğü gibi “eliptik kutuplanmış ışık” oluşur (Uğuz, 2010). Elipsometre cihazında incelenecek optik malzemenin üzerine doğrusal kutuplanmış ışık gönderilir ve malzeme gelen ışığın kutuplanma durumunu değiştirerek eliptik kutuplanmış ışığın oluşmasına neden olur. Böylece incelenen malzeme hakkında bilgiye ulaşılır.

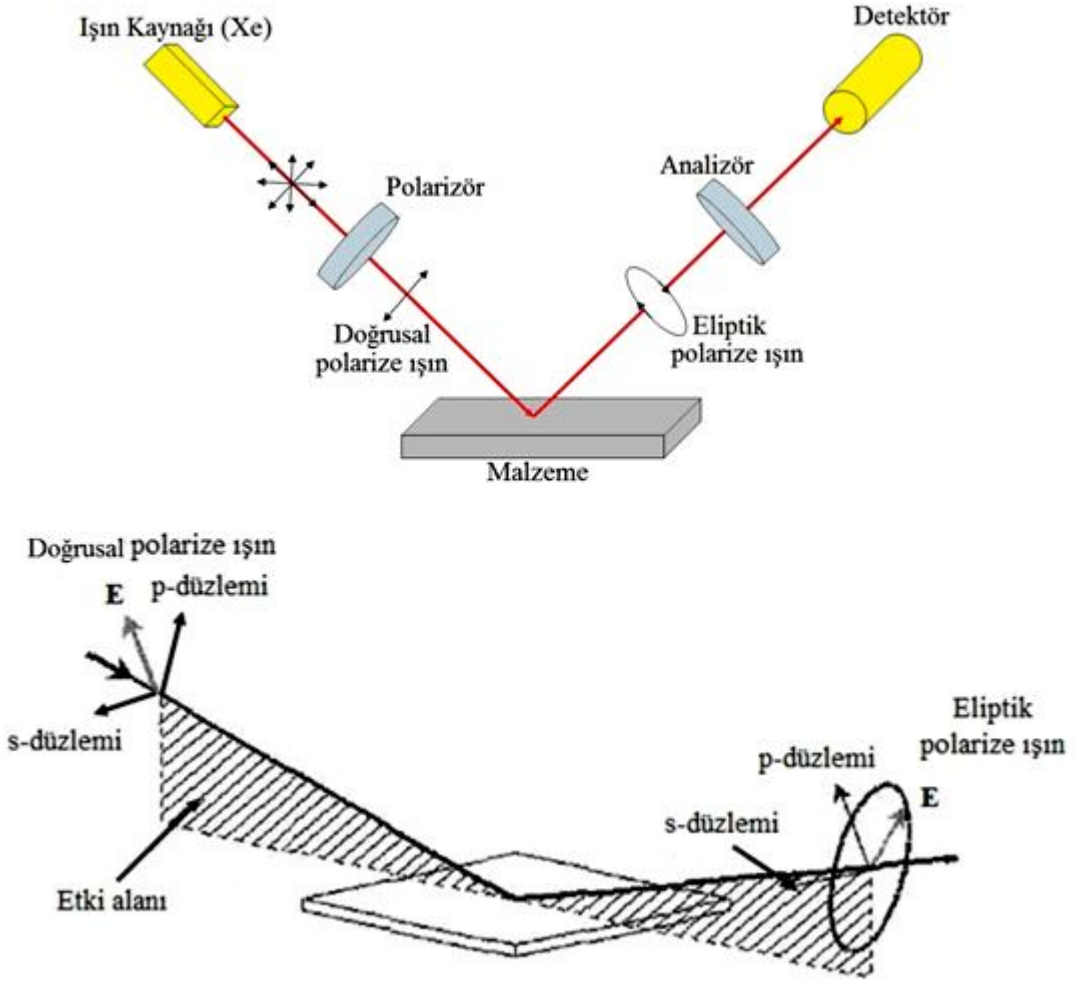


Şekil 3.9. Kutuplanmış ışık: (a) doğrusal, (b) dairesel, (c) eliptik (Uğuz, 2010).

Elipsometre cihazı tek dalga boylu ve spektroskopik olmak üzere iki biçimde üretilir. Tek dalga boylu elipsometre cihazlarının en önemli özelliği malzemenin yapısı iyi tanımlandığında bir kaç angstroma kadar kalınlık belirleme imkanı sağlamasıdır. Bu tip elipsometre cihazlarında genellikle HeNe lazer ışın kaynağı kullanılır. Spektroskopik elipsometre (SE) cihazlarında ise genellikle ışın kaynağı olarak kullanılan ksenon (Xe) lambasının önüne bir monokromatör yerleştirilerek ışın farklı dalga boylarına ayrılır ve böylece geniş bir dalga boylu aralığında spektroskopik ölçümler alınır. Spektroskopik elipsometrenin üstünlüğü çok katmanlı yapıların kalınlıklarını belirleme şansı vermesi yanında, malzemenin kırılma indisi (n) ve sönüm katsayısı (k) olarak bilinen optik sabitlerini de verebilmesidir. Buna karşılık tek dalga boylu elipsometre genellikle geçirgen tek katlı filmlerin kalınlıklarını ölçmek için kullanılır ve diğer film tabakalarının özellikleri biliniyorsa çok katlılar için de ölçüm yapılabilir (Söyleyici, 2011; Tompkins, et al., 1999).

Elipsometre cihazı ile hassas sonuçlar elde edebilmek için dikkat edilmesi gereken iki temel nokta vardır. Birincisi film kalınlığı kesin bir oranı olamamakla birlikte ölçüm için kullanılacak ışığın dalga boyundan çok daha büyük veya küçük olmamalıdır. İkinci nokta ise incelenecek malzeme yüzeyinin pürüzlülüğü, gönderilen ışının dalga boyunun yaklaşık %10'undan daha küçük olmalıdır. Ölçümler sırasında bu iki noktaya dikkat edilmesi, ölçüm hassasiyetini artırır (Özer, 2012).

Spektroskopik elipsometre cihazının çalışma prensibi Şekil 3.10'da verilmektedir. Şekil 3.10'da görüldüğü gibi, ışın kaynağından gelen kutuplanmamış ışık, polarizör yardımıyla doğrusal kutuplanmış ışık demetine dönüştürülür. Böylece incelenen malzeme gelen doğrusal kutuplanmış ışığın kutuplanma durumunu değiştirir ve yansıyan ışık tipik olarak eliptik kutuplanmış ışık haline gelir. Kutuplanmadaki ölçülen bu değişim malzemenin özelliklerini ortaya çıkarmakta kullanılır.



Şekil 3.10. Elipsometre cihazının çalışma prensibi.

Elektromanyetik dalganın kutuplanma durumundaki değişim kompleks yansımaya katsayısı oranı ile belirlenir ve elipsometrik parametreler olarak bilinen Ψ ve Δ değerlerine bağlı olarak,

$$\rho = \frac{\tilde{R}_p}{\tilde{R}_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} = f(n_f, n_c, \phi, d, \lambda, k) \quad (3.10)$$

şeklinde ifade edilir. Burada ρ kompleks yansımaya katsayısı oranını, \tilde{R}_p gelme düzlemine paralel polarize olan kompleks yansımaya katsayısını ve \tilde{R}_s gelme düzlemine dik polarize olan kompleks yansımaya katsayısını göstermektedir (Legaya, et al., 2007). Eşitlik 3.10'da görüldüğü gibi, kompleks yansımaya katsayısı oranı ρ , filmin ve camın (tabanın) kırılma indislerinin (n_f ve n_c), ışının gelme açısının (ϕ), malzeme kalınlığının (d), ışının dalgaboyunun (λ) ve sönüm katsayısının (k) bir fonksiyonudur.

R_p değerinin R_s değerine oranı, yani genliklerin oranı, elipsometrik Ψ parametresinin ifadesini verir.

$$\tan \psi = \frac{R_p}{R_s} \quad (3.11)$$

R_p ve R_s arasındaki faz farkı ise diğer bir elipsometrik parametre olan Δ değerini verir.

$$\Delta = \Delta_p - \Delta_s \quad (3.12)$$

Burada Δ_p ve Δ_s sırasıyla R_p ve R_s ' nin fazlarıdır. Böylece Δ terimi, ölçümleri çok hassas hale getiren faz bilgileri içerir. Elipsometrik parametrelerle Fresnel katsayıları arasında ilişki kurulabilir. Elipsometrik parametreler direkt olarak elipsometreden okunan büyüklükler değildir. Elipsometre üzerinden okunan R_p ve R_s değerlerinden elipsometrik parametreler olan Ψ ve Δ ya geçiş yapabilmek için kullanılan çeşitli hesap teknikleri vardır. Ψ ve Δ terimlerinden kırılma indisi veya kalınlık gibi parametrelerin elde edilebilmesi için incelenecek yapı hakkında bilgi veren bir optik model tanımlamak gerekir. Bu optik model yüzeye ait n , k ve kalınlık gibi bilgileri içerir. Optik modeldeki bilinmeyen parametrelerden kalınlık ve model parametreleri değiştirilerek deneysel verilere en uygun olana yaklaştırmaya çalışılır. Regresyon algoritmaları deneysel veri ile model arasındaki farkı en aza indirmek için kullanılır. Film kalınlığı ve optik sabitleri belirlemek için, ölçülen değerler ve teorik model arasında en iyi uyumu (fitting) sağlamak gerekir (Legaya, et al., 2007; Söyleyici, 2011).

Cauchy denklemi malzemenin geçirgen olduğu bölgede sağlıklı sonuçlar veren ve elipsometrik veri analizinde yaygın olarak kullanılan bir optik modeldir. Kırılma indisinin dalgaboyuna bağımlılığını ifade eden Cauchy denklemi;

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} \quad (3.13)$$

şeklinde verilir. Burada A_n , B_n ve C_n Cauchy parametreleridir. Cauchy modelinin sönüm katsayısının sıfır olduğu bölgelerde kullanılması gerekir. Ancak, spektrumda sönüm katsayısının sıfır olmadığı ve az da olsa soğurmanın olduğu bölgeler bulunabilir. Bu durumda Cauchy modeline sönüm katsayısını tanımlayan bir denklem olan Urbach denklemi eklenebilir. Urbach denklemi malzemenin az bir soğurmaya sahip olduğu bölgede sönüm katsayısının dalgaboyuna bağımlılığını;

$$k(\lambda) = A_k e^{B_k(E-E_b)} \quad (3.14)$$

şeklinde verir. Burada A_k ve B_k Urbach parametreleridir ve

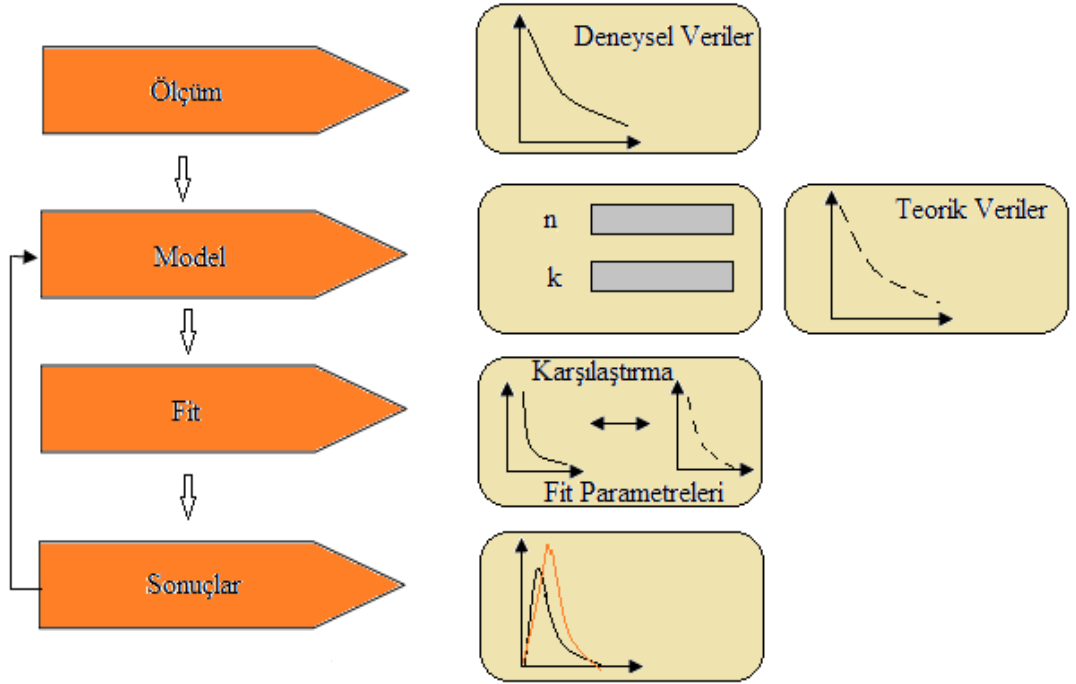
$$E \approx \frac{1240}{\lambda} \quad (3.15)$$

olarak verilir. Bu ifade de dalgaboyu birimi nm ve enerji birimi de eV olarak alınır (Pascu, and Dinescu, 2010).

Spektroskopik elipsometre cihazı ile malzeme kalınlığının ve optik sabitlerin belirlenmesi aşamaları Şekil 3.11’de diyagram olarak verilmektedir. Bu diyagrama göre aşamalar şöyledir:

- Seçilen bir dalgaboyu aralığında ve gelme açısında Ψ ve Δ değerleri ölçülerek deneysel veriler elde edilir.

- İncelenecek yapı tanımlanır ve uygun bir optik model kullanılarak teorik veriler elde edilir.
- Model parametreleri değiştirilerek teorik ve deneysel veriler arasındaki en iyi uyum (fitleme) sağlanır. Böylece film kalınlığı, kırılma indisi, sönüm katsayısı değerleri elde edilir.



Şekil 3.11. Veri analiz diyagramı (Uğuz, 2010).

SE tekniğinde bir malzemenin kalınlığının ve optik sabitlerinin hassas olarak belirlendiğini “ortalama kare hata (*MSE*)” değeri gösterir. Bu değerin küçük olması teorik ve deneysel veriler arasındaki uyumun iyi olduğunu bir göstergesidir. Ancak *MSE* değeri istenildiği gibi düşük değerde olmayabilir. Bu durum ölçüm hatasından, uygun model seçilememesinden ve /veya depolarizasyon etkilerinden kaynaklanabilir. En düşük *MSE* değerini bulmak optik modelin karışıklığına da bağlıdır. Hesaplamalar bittiğinde sonuçlar malzemenin gerçek özellikleri ile tutarlı olmalıdır. Örneğin negatif kırılma indisi doğru bir sonuç değildir (Özer, 2012).

Bilindiği gibi malzeme üzerine gelen ışığın bir kısmı yüzeyden yansırken, bir kısmı ise kırılarak malzeme içerisinde hareketine devam eder. Kompleks kırılma indisi \tilde{n} , malzemenin kırılma indisi ve sönüm katsayısına;

$$\tilde{n}=n+ik \quad (3.16)$$

şeklinde bağlıdır. Sönüm katsayısı k ve soğurma katsayısı α arasındaki ilişki,

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (3.17)$$

şeklinde verilir.

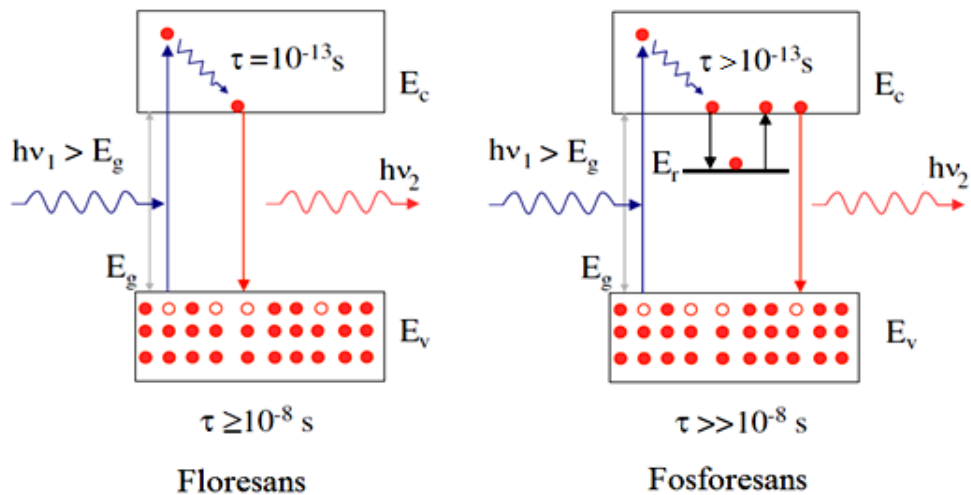
3.5. Fotolüminesans Spektrometri Tekniği

Evrendeki tüm sistemler daima kararlı durumda bulunma eğilimi gösterirler. Sistemlerin bu kararlı yapısı herhangi bir etki ile uyarıldığında, sistemler taban durumuna dönmek isterler ve bu yüzden elektromanyetik salınım yaparlar. Bazı maddeler ışığa etkisiyle, soğurdukları enerjiden daha büyük dalgaboylu ve görünür bölgeye düşen foton yayınlarlar.

Yarıiletken bir malzemeye dışarıdan bir enerji verildiğinde malzeme tarafından salınan elektromanyetik ışımaya “lüminesans” adı verilir. Malzemeyi uyarma çeşitlerine göre lüminesans olayı; fotolüminesans, katodolüminesans ve elektrolüminesans olmak üzere üçe ayrılır. Fotolüminesans olayında malzemenin uyarılması malzeme üzerine gönderilen fotonun soğurulması ile, katodolüminesans malzemenin elektron demeti kullanılarak bombardıman edilmesi ile ve elektrolüminesans ise malzemeye bir elektrik alanının uygulanması ile gerçekleşir. Bir malzemenin lüminesans olayını gerçekleştirebilmesi kristal yapısına bağlıdır. Yarıiletken bir malzemede lüminesans olayı uyarma ve yeniden birleşme aşamalarından

oluşur. Yarıiletken malzemelerin kullanıldığı optoelektronik aygıtların çalışması da, elektron-hol çiftinin oluşumuna ve/veya yok olmasına dayanır.

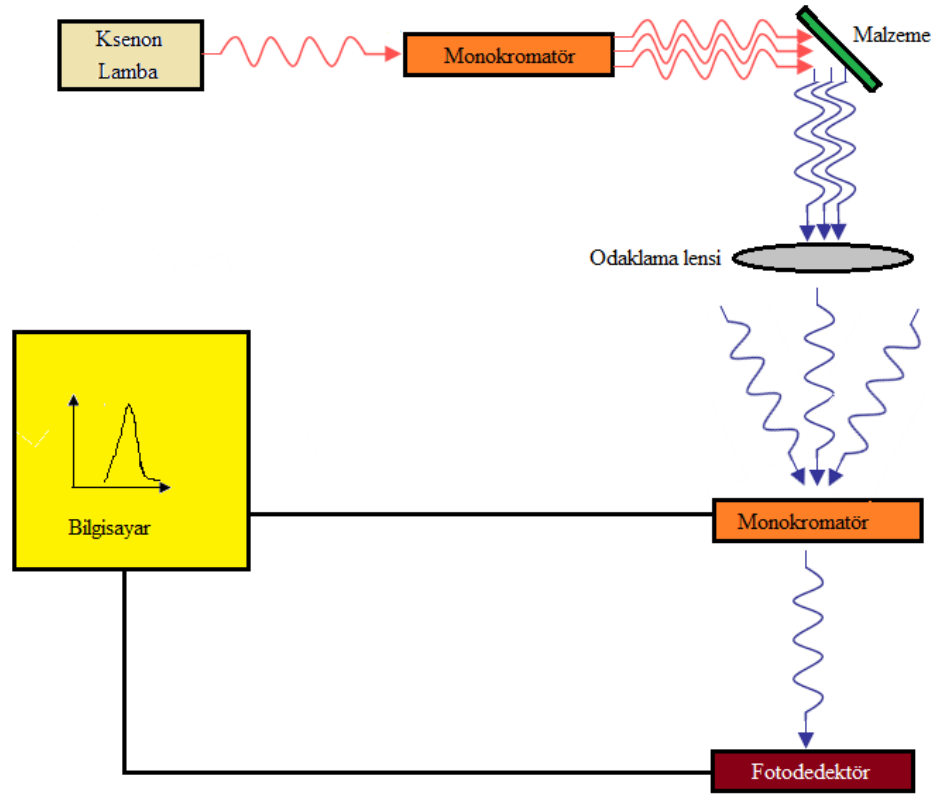
Fotoluminesans olayı malzemelerin optik özelliklerinin anlaşılmasını sağlayan diğer bir fiziksel olaydır. Yarıiletken bir malzeme yasak enerji aralığından daha büyük enerjili bir fotonla uyarıldığında, valans bandındaki bir elektron bu fotonu soğurarak iletim bandına geçer ve böylece elektron hol çifti oluşur. İletim bandındaki elektron, fazlalık enerjisini 10^{-13} s kadar çok kısa bir zaman diliminde fononlara aktararak iletim bandının dibine gelir. Bu olaya “gevşeme olayı” denir. Daha sonra bu elektron iletim bandından valans bandına geri döner (yeniden birleşim olayı) ve bu geçiş sırasında bir foton salınımı sonucu ışımalı geçiş yapar. Bu ışımalı geçiş “fotoluminesans” olarak adlandırılır. Fotoluminesans iletim bandındaki elektronun valans bandına geri dönüş süresine (τ) bağlı olarak “floresans” ve “fosforesans” olmak üzere ikiye ayrılır. Şekil 3.12’de görüldüğü gibi, bu iki fotoluminesans olayında yeniden birleşim olayının gerçekleşmesi için geçen sürenin farklı olması, elektronun iletim bandından valans bandına geçerken izlediği yolların farklı olmasından kaynaklanır. Şekil 3.12’de de açıkça görüldüğü gibi, floresans olayında elektron ve hol direkt olarak birleşirken, fosforesans olayında malzemede bulunan tuzaklar elektronların valans bandına geçme süresini uzatır. (Bölükdemir, M.H., 2007; www.acikders.org.tr). Bu olaylarda uyarıcı etki ortadan kaldırılırsa, malzemenin ışınması devam etmez. Işıma süresi karakteristik bir özellik olup, malzemeden malzemeye değişiklik gösterir.



Şekil 3.12. Floresans ve fosforesans olayları (www.acikders.org.tr).

Fotoluminesans spektroskopisi tekniği malzemelerin optik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan bir tekniktir. Hızlı ve kullanışlı olan bu teknik; malzemeye zarar vermemesi, malzeme boyutu ve kalınlığı hakkında sınırlama getirmemesi gibi avantajları ile ön plana çıkmaktadır.

Bu çalışmada üretilen ZnO:Co filmlerinin fotoluminesans spektrumlarını almak için kullanılan fotoluminesans spektrometre cihazının şematik diyagramı Şekil 3.13'te verilmektedir. Tipik bir fotoluminesans spektrometre cihazı malzemeyi uyarma kaynağı (XE lamba veya lazer), monokromatör, ayna, malzeme tutucu ve dedektör sistemlerini içerir. Bu teknik, temel olarak malzemenin bir ışık kaynağı ile uyarılması sonucu bozulan denge durumuna geri dönerken saldırdığı elektromanyetik ışınımı ölçmeye dayanır. Malzemedan yayınlanan bu fotonların şiddeti enerji veya dalgaboyuna bağlı olarak dedektör tarafından toplanır ve bilgisayardan spektrum olarak veriler elde edilir. Fotoluminesans spektrumları kullanılarak malzemenin bant aralığı belirlenebilir ve malzeme içerisindeki görünür derin kusurların oluşturduğu tuzaklar incelenebilir.



Şekil 3.13. Fotoluminesans spektrometre cihazının şematik diyagramı.

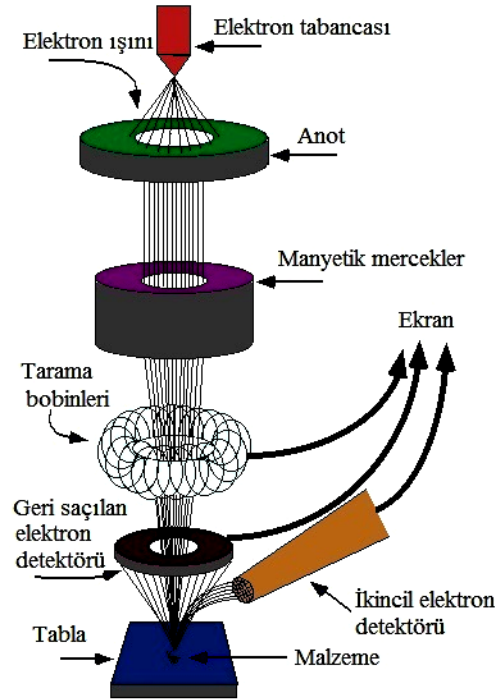
3.6. Yüzeý İnceleme Teknikleri

Bilim ve teknolojinin çeşitli alanlarında malzemelerin yüzeý özellikleri hakkında ayrıntılı bilgi sağlamak büyük önem taşır. Malzemelerin yüzeý özelliklerinin belirlenmesi aynı zamanda malzemelerin elektrik ve optik gibi diğer fiziksel özelliklerinin yorumlanmasına da katkı sağlamaktadır. Malzemelerin yüzeý özelliklerini incelemede makroskobik ve mikroskobik olmak üzere iki teknik kullanılır. Makroskobik teknikte optik mikroskoplarda olduğu gibi düşük büyütme ile inceleme yapılmaktadır ve kısmen de olsa malzemelerin yüzeýleri hakkında bilgi edinilebilir. Mikroskobik teknikte ise yüksek ayırt etme gücüne sahip olan mikroskoplar kullanılmaktadır ve malzemelerin yüzeýleri hakkında ayrıntılı bilgi elde etmek mümkündür. Yüzeý analizinde kullanılan mikroskop çeşitleri optik mikroskop, elektron mikroskobu ve taramalı uç mikroskobu olmak üzere üç gruba ayrılabilir. Bu teknikler kullanılarak malzemelerin yüzeý morfolojileri, homojenlikleri, faz dağılımları, tanelerin boyutları ve şekilleri hakkında bilgi sahibi olmak mümkündür.

Elektronun yükü olması nedeniyle bir elektrik alan ve manyetik alan vasıtasıyla odaklanması mümkündür. Dolayısıyla elektronlar kullanılarak optik mikroskoba benzer sistemler yapılabilir ve malzemenin yüzeý yapısı incelenebilir. Elektronun bu özelliğinden yararlanarak yapılan ve malzemelerin yüzeý durumlarını incelemek, görüntülemek ve analiz etmek amacıyla en çok kullanılan cihazlardan biri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)'dir. SEM, malzeme üzerinde çok küçük bir bölgeye elektronların odaklanması ile malzeme yüzeýinin taranmasını sağlayan bir yüzeý görüntüleme tekniğidir. SEM ile malzemenin yüzeý analizi yapılırken, malzeme üzerine yüksek enerjili elektron demetinin gönderilmesi gerekir. Elektron demetinin çarptığı noktada düşük enerjili ikincil elektronlar yüzeýden koparılır ve bu elektron emisyonu ölçülür. Bu değer atomik bileşimin ve geometrinin fonksiyonudur. SEM ile alınan görüntüler çok yüksek çözünürlüğe sahiptir ve üç boyutludur.

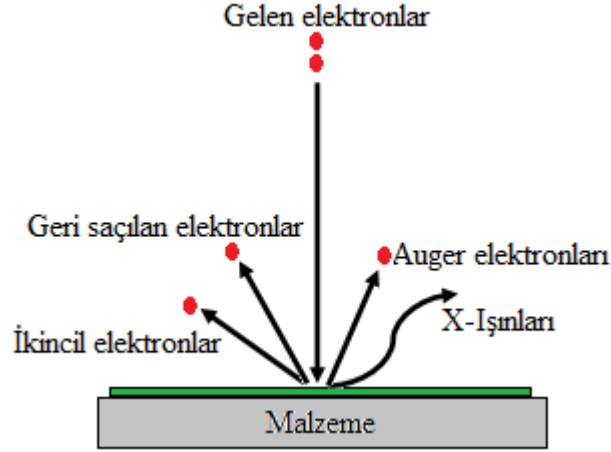
SEM'de yoğunlaştırıcı elektromanyetik mercekle toplanan ve objektif mercekle odaklanan elektron demeti, elektromanyetik saptırıcı bobinlerle malzeme yüzeýinde tarama işlemini gerçekleştirir. Bir taramalı elektron mikroskobunda görüntü

oluşumu temel olarak; elektron demetinin incelenen malzeme yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin (elastik ve inelastik çarpışmalar) sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanır (www.aku.edu.tr). SEM’ de görüntü, yüksek gerilim ile hızlandırılmış elektron demetinin malzeme üzerine odaklanarak yüzeyin taratılması sırasında, numune atomları tarafından kırınıma uğrayan elektron demetinin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışını tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Şekil 3.14’te taramalı elektron mikroskobunun şematik diyagramı verilmektedir. Genel olarak bir SEM cihazında elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları malzemeye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti malzeme üzerinde odaklamak için objektif mercek, bu merceğe bağlı çeşitli çapta aparatlar ve elektron demetinin malzeme yüzeyini taraması için tarama bobinleri bulunur. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya malzeme üzerine odaklamaktadır (Söyleyici, 2011; www.purdue.eduremrssem.htm).



Şekil 3.14. SEM’in şematik diyagramı (www.purdue.eduremrssem.htm).

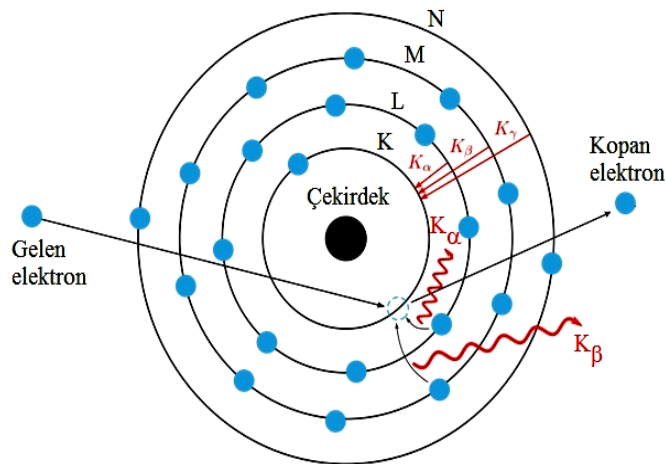
Malzeme üzerine gelen elektron demeti elastik ve inelastik saçılmaya uğrayacak şekilde malzeme ile etkileşir. Şekil 3.15’te görülen ikincil elektronlar ve Auger elektronları inelastik saçılma sonucu oluşurken, geri saçılan elektronlar ve X-ışınları elastik saçılma sonucu oluşur.



Şekil 3.15. SEM’de malzeme üzerine gelen elektron demetinin malzeme ile etkileşimi (www.aku.edu.tr).

Gelen elektronların malzeme yüzeyindeki atomların elektronlarına enerjilerini transfer etmeleri ile salınan elektronlara “ikincil elektronlar” denir. İkincil elektronlar malzeme atomlarına zayıf bağlı elektronların koparılması sonucu oluşur. Bu elektronlar malzeme yüzeyinin yaklaşık 10 nm’lik bir derinliğinden ortaya çıkarlar. Ayrıca tipik enerjileri en fazla 50 eV civarındadır. İkincil elektronlar foto çoğaltıcı tüp yardımıyla toplanıp, malzemenin tarama sinyali konumuyla ilişkilendirilerek yüzey görüntüsü elde edilir. İnelastik saçılma sonucu Auger elektronlarının oluşumu ise şöyledir: Yüksek enerjili elektron demeti ile malzemenin etkileşmesi sonucunda, malzemedeki atomların iç kabuklarından bir elektron koparılır. Bu elektronun yerine dış kabuktan bir elektron geldiğinde aradaki enerji değişimini dengelemek için bir elektron salınır. Bu elektrona “Auger elektronu” denir (www.chem.gmnl.ac.uk).

Elektron demetinin malzeme yüzeyindeki atomlardan elastik saçılmaları sonucu “geri saçılan elektronlar” oluşur. Bu elektronlar, yüzeyin derin bölgelerinden (~ 300 nm) gelen ve bir foto çoğaltıcı tüp tarafından tespit edilemeyecek kadar yüksek enerjiye sahip olan elektronlardır. Bu yüzden genellikle katıhal fotodedektörleri yardımıyla tespit edilirler. İncelen malzemedeki atomların atom numaraları geri saçılan elektronlar ile elde edilen görüntülerde etkin rol oynar. Atom numarası büyük olan elementlerden geri saçılan elektronların sayısı daha fazladır ve bu durum görüntüde yüksek parlaklık olarak kendini gösterir. Ancak elementlerin atom numarası küçük ise görüntüde parlaklığı düşük olan bölgeler gözlenir ve bu durum daha az sayıda geri saçılan elektronun oluştuğunun bir göstergesidir. Doğal olarak bu durum SEM görüntüsünde atom numarasına bağlı olarak bir kontrast oluşturur. Ancak geri saçılan elektronlar ikincil elektronlara göre malzeme yüzeyinin daha derin bölgesinden geldikleri için malzemenin yüksek çözünürlüğe sahip görüntüsü elde edilemez. Elastik saçılma sonucu X-ışınlarının oluşumu ise Şekil 3.16’da verilmektedir. Malzeme yüzeyine yüksek enerjili elektron demeti gelir ve malzemedeki bulunan elementlerin iç kabuklarındaki bir elektron koparılır. Kopan elektronun yerinde oluşan elektron boşluğu daha dış kabuklardaki bir elektron tarafından doldurulur ve iki seviye arasındaki enerji farkı X-ışınları olarak salınır. Bu şekilde oluşan X-ışınları karakteristik X-ışını olarak adlandırılır. Bu ışınlar, SEM ile incelenen malzemedeki var olan elementlerin nitel veya nicel analizleri için kullanılır (www.host.nigde.edu.tr).



Şekil 3.16. Karakteristik X-ışını oluşumu (www.miac.unibas.ch).

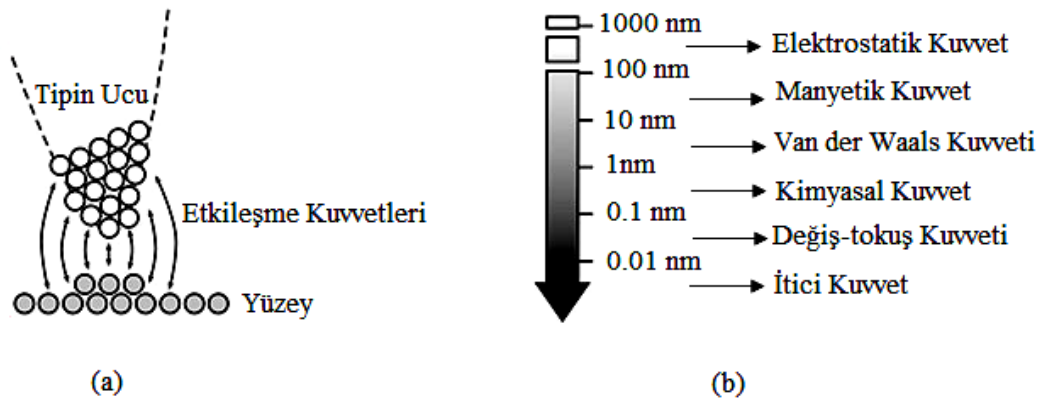
SEM mikroskoplarında elektron yayınlayıcı olarak elektron tabancaları kullanılır. Emisyon kaynaklarının termoiyonik yayınlayıcı ve alan yayınlayıcı olma durumlarına göre sırası ile SEM ve FESEM mikroskopları mevcuttur. Termoiyonik yayınlayıcılarda genellikle tungstenden yapılan flamanlar kullanılır. Flamanı ısıtmak için elektrik akımı verilir ve ısı flamanın iş fonksiyonunu yenecek kadar olduğunda flamandan elektronlar koparılır. Ancak termoiyonik kaynaklarda katot malzemenin erimemesi ve termal sürüklenmenin olmaması gerekir. Bu sorunu ortadan kaldırmak amacıyla alan emisyon kaynakları kullanılır. Bu kaynaklarda flaman ısıtılmadığı için kullanılan emisyon tabancasına “soğuk katot alan emisyon tabancası” adı verilir. Bu tabancalarda yüksek bir negatif voltaj ısıtılmamış sivri bir tungsten tel parçasına uygulanır ve yüksek elektrik alandan dolayı bu metal parçadan elektronlar salınır (www.infohost.nmt.edu).

SEM cihazı ile elde edilen malzemelerin yüzey görüntülerinde seçilen herhangi bir bölge için elemental analiz veya mikroanaliz, enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDS) kullanılarak yapılabilmektedir. EDS cihazının X-ışını dedektörü, elektron bombardımanına maruz bırakılan malzemenin karakteristik X-ışını emisyonunu ölçer. EDS mikroanaliz sistemi elde edilen karakteristik X-ışınlarını enerjilerine göre sınıflandırır ve bu enerji dağılımındaki piklerin hangi elementlere ait olduklarını belirler (Goldstein and Yakowitz, 1975).

Malzemelerin yüzey özelliklerini atomik boyutta incelemek için taramalı uç mikroskopları (TUM) da geliştirilmiştir. TUM mikroskoplarında yüzey görüntüsü, fiziksel bir ucun mekanik olarak hareket ettirilmesi ile malzemeyi çizgi-çizgi taraması ve konumun bir fonksiyonu olarak tip-yüzey etkileşimlerinin kaydedilmesi ile elde edilir. Bu mikroskoplarda atomik seviyedeki hareketleri algılayabilecek piezoelektrik düzenekler kullanılır. Taramalı uç mikroskoplarının STM (taramalı tünel mikroskobu), AKM (atomik kuvvet mikroskobu), EFM (elektrostatik kuvvet mikroskobu) ve MFM (manyetik kuvvet mikroskobu) gibi pek çok geliştirilmiş çeşidi vardır. TUM ailesinin ilk mikroskobu olan STM, tip ile yüzey arasındaki elektron tünellemesinden kaynaklanan elektriksel bir sinyal üreterek malzemenin üç boyutlu görüntülenmesini sağlayan bir mikroskop türüdür. H. Rohrer ve G. Binnig 1978

yılında ince bir tarayıcı ucun yüzeyinde oluşan elektron kümesinden yüzeyi ortaya çıkaran ve bunu bir bilgisayar ortamına aktaran STM mikroskobunu kullanarak yüzey görüntüsüne ulaşmışlardır. Bu icatları ile 1986'da Nobel Fizik ödülüne layık görülmüşlerdir. Tünelleme mikroskobu 0,1 nm düzlemsel ve 0,01 nm derinlik çözünürlüğünde görüntüleme yapmaya elverişlidir. Ancak tünelleme mikroskobu ile sadece iletken malzemelerden verimli sonuç alınabilir olması farklı bir sistem geliştirilmesi ihtiyacını doğurmuştur. Bu sorun, tipin yüzeye olan dik uzaklığının ölçülmesi ile atomik çözünürlükte görüntü alınmasını sağlayan atomik kuvvet mikroskobunun icadıyla çözülmüştür (Kibar and Güvener, 2009).

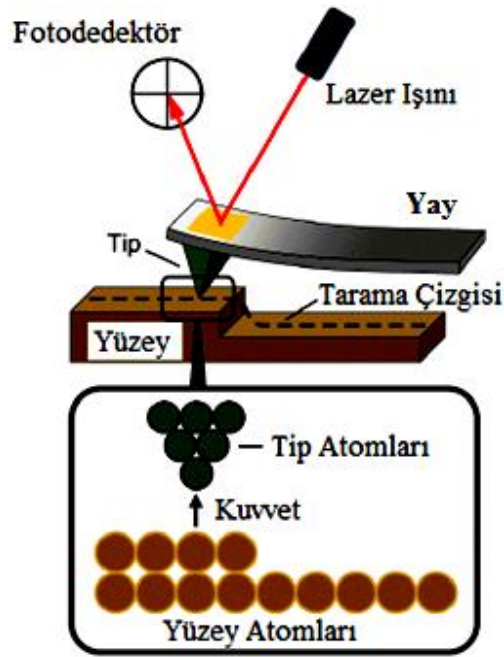
Optik tekniklerden daha yüksek çözünürlüğe sahip olan AKM; nanoboyutta görüntüleme, ölçme ve malzeme işleme konusunda en gelişmiş mikroskoplardan biridir. Bundan dolayı AKM; yarıiletkenler, ince veya kalın kaplamalar, kompozitler, metaller ve seramikler gibi çeşitli malzemelerin yüzey analizinde kullanılabilir. AKM'de bir yayın (cantilever) serbest ucunda bulunan keskin bir tip piezoelektrik tarayıcı yardımıyla malzeme yüzeyini tarar. Şekil 3.17 (a) ve (b)'de görüldüğü gibi, tip ve yüzey arasındaki uzaklığa bağlı olarak tip ile malzemenin etkileşmesi sonucunda kuvvetler oluşur ve bu etkileşmeler yayın mekaniksel olarak sapmasına yol açar. Böylece AKM mikroskoplarında tip ile malzeme arasındaki etkileşimlerden kaynaklanan elektrostatik, van der Waals, sürtünme ve manyetik kuvvetler görüntü elde edilmesini sağlarlar.



Şekil 3.17. AKM'de (a) Tip-malzeme etkileşimleri ve (b) Tip-malzeme arasında oluşan etkileşim kuvvetleri (www.nanoscience.de).

Bir atomik kuvvet mikroskopunun performansı yayın ve tipin fiziksel niteliklerine bağlıdır. Yaylar yaklaşık olarak 10-20 μm uzunluğunda, 10 μm 'den daha az genişlikte ve yaklaşık 1 μm kalınlığındadır. Piramit veya konik şekilli tiplerin yüksekliği ve taban genişliği ise birkaç mikrometredir (www.academia.edu). Tipler silisyum, silisyum oksit veya silisyumnitrürden yapılır ve genellikle silisyumoksitten yapılan belirli bir kuvvet sabitine sahip olan yayın ucuna monte edilir. Yay yüzeye yaklaştırıldığında, tip ile yüzey arasında yukarıda bahsedilen kuvvetlerin oluşumu nedeniyle yayda küçük oynamalar olur ve bu oynamaların optik araçlarla ölçülmesi sonucunda malzemenin yüzey morfolojisi tespit edilir.

AKM cihazında temel görüntü alma mekanizması Şekil 3.18'de şematik olarak verilmektedir. Tip-yay sistemi, malzeme yüzeyinde piezoelektrik malzeme sayesinde tarama yapar. Tarama esnasında tip-yüzey arasındaki atomlar arasında oluşan kuvvetler (10^{-11} - 10^{-6} N) Hooke yasasına göre yayda bir sapmaya neden olur. Genelde sapma miktarı yayın yüzeyinden yansıyan lazerin bir fotodedektör ile algılanması sonucu ölçülür. Fotodedektör pozisyona duyarlıdır ve hareketi tayin edebilir. Bu hareketten faydalanılarak bilgisayar ortamına aktarılan veriler, yazılım aracılığı ile derlenerek görüntü elde edilir. Ancak tip sabit bir yükseklikte tutularak yüzeyin taranması gerçekleştirilirse, yüzeye çarparak zarar görebilir. AKM mikroskoplarında ortaya çıkan bu sorunu ortadan kaldırmak için, tip ile malzeme arasında sabit bir kuvvet sağlayan bir geri besleme (feed-back) mekanizması kullanılır. Böylece bu mekanizma sayesinde tip-malzeme mesafesi ayarlanır. Malzeme sabit bir kuvvet sağlamak için z-yönünde hareket edebilen ve malzemeyi taramak için x,y-yönünde hareket edebilen bir piezoelektrik tüp üzerine monte edilir.



Şekil 3.18. AKM cihazında temel görüntü alma mekanizması (www.mansic.eu).

AKM’de farklı tipler kullanılarak temaslı (contact), temassız (non-contact) ve yarı-temaslı (semi-contact) olmak üzere üç farklı modda tarama yapılabilir. Bu modlar analiz edilecek malzemenin özellikleri göz önünde bulundurularak seçilir ve analizin düzgün yapılmasına yardımcı olur.

Temaslı modda, tip numune ile yumuşak bir “fiziksel kontak” yapar. Tip ile malzeme arasındaki kuvvetler yayın eğilmesine ve topografide değişikliklere sebep olur. Statik tip sapması bir geri besleme sinyali olarak kullanılır. Statik sinyalin ölçümü gürültü ve sürüklenmeden etkileneceği için, sapma sinyalini desteklemek üzere düşük sertlikte bir yay kullanılır. Bununla birlikte malzeme yüzeyinin yakınlarda çekici kuvvetler çok etkili olabilir ve tipin yüzeye batmasına sebep olabilir. Bu yüzden, statik mod tüm kuvvetin itici olduğu bölgede uygundur. Tip ile yüzey arasındaki kuvvetin tarama süresince sabit bir sapma sağlayarak değişmez kalması sağlanır.

Temassız modda ise, yay temel rezonans frekansına yakın bir değerde titreştirilir. Titreşim genliği, faz ve rezonans frekansı, tip-malzeme etkileşim kuvvetleri

nedeni ile değişir. Titreşimdeki bu değişiklikler malzemenin yzey özellikleri hakkında bilgi verir. Malzeme yzeyine yakın bölgede (yaklaşık 10–100 Å) titreştirme işlemi yapılır. Temassız mod AKM’ de çekici kuvvetlerin varlığı yumuşak malzemelerin görüntülenmesine imkan sağlar.

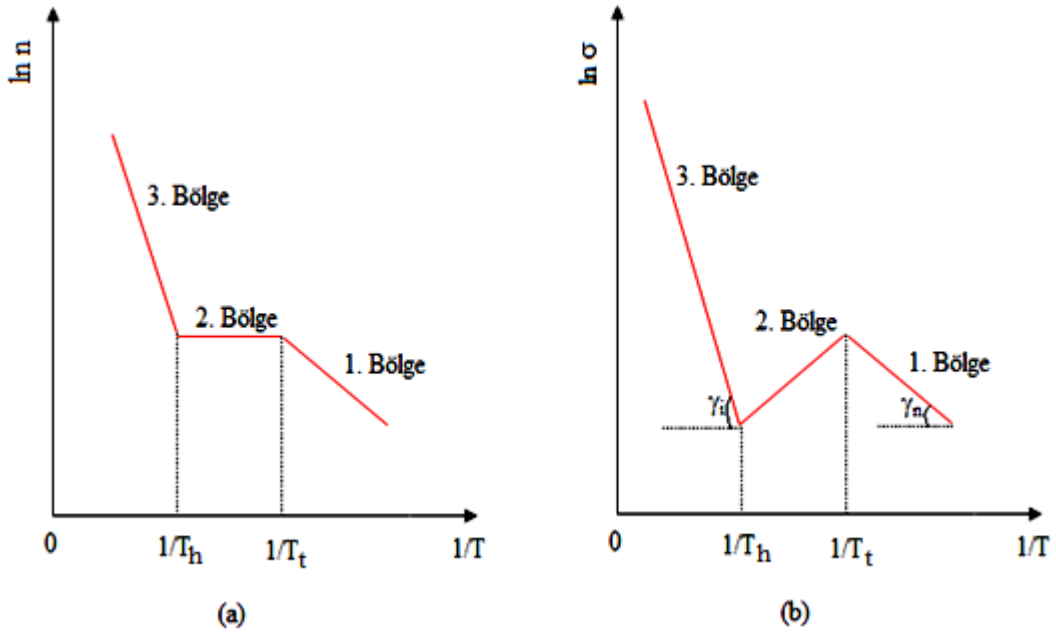
Yarı temaslı modda, tip belli bir salınım yaparak kısıtlı bir temas ile malzeme yzeyini tarar. Bu modda, yay rezonans frekansı civarında titreştirilir ve etkileşim kuvvetlerinden dolayı bu titreşimin genliği değişir. Elektronik bir sistem ile yayın malzeme üzerindeki yüksekliği kontrol edilmeye çalışılır. Tip sadece titreşimin çok küçük bir kısmında kontakt itici kuvvetlerini hissettiği için malzeme yzeyine daha az zarar verilebilir. Bu şekilde yzey taraması temassız değildir. Bu modda yayın basınç kuvveti daha azdır ve çabuk hasar gören polimerler, bio-organikler gibi malzemelerde kullanım için daha uygundur.

3.7. Elektriksel Özellikleri Belirleme Teknikleri

Teknolojik uygulamalarda kullanılacak yarıiletken malzemelerin iletkenlik, özdirenç, mobilite gibi elektriksel özelliklerinin ayrıntılı bir şekilde incelenmesi gerekir. Yarıiletkenlerde elektriksel iletkenliğe hem serbest elektronlar hem de holler katkıda bulunurlar. Elektriksel iletkenlik malzemenin taşıyıcı yoğunluğuna ve mobilitesine bağlıdır. Taşıyıcı yoğunluğu ve mobilite ise sıcaklığa bağlı olarak değişim gösterir. Bu yzden yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliği de sıcaklığın bir fonksiyonudur. Ancak, iletkenliğin sıcaklığa nasıl bağlı olduğu bilmek için, taşıyıcı yoğunluğunun ve mobilitenin sıcaklığa göre değişimlerini bilmek gerekir.

n-tipi bir yarıiletken için taşıyıcı yoğunluğunun sıcaklığa göre değişimi şekil 3.19 (a)’da verilmektedir. n-tipi bir yarıiletkende mutlak sıfır sıcaklığında iletim bandında hiçbir yük taşıyıcısı yoktur. Ancak sıcaklık arttırıldığında n-tipi yarıiletkende serbest elektronlar, has yarıiletkendeki serbest elektronlardan çok önce oluşur. Bunun sebebi donör seviyesinden (E_d) iletim bandına bir elektronu uyararak için gereken enerjinin, valans bandından iletim bandına elektron geçişi için gereken enerjiden daha küçük olmasıdır. Sıcaklık daha fazla arttırıldığında; iletim bandına çıkan safsızlık

elektronlarının sayısı artarken, donör seviyesinde bulunan elektronların sayısı azalır ve safsızlık seviyesi tükenmeye başlar. Şekil 3.19 (a)'da gösterilen tükenme sıcaklığı (T_t) değerine ulaşıldığında, donör seviyesindeki hemen hemen bütün elektronlar iletim bandına geçerler. Tükenme sıcaklığından daha yüksek sıcaklık değerlerinde ise, serbest elektronların sayısı hemen hemen sabit kalır (Şekil 3.19 (a)'da 2. Bölge). Bu durum, safsızlık seviyelerinin tamamen tükenmesinden ve ısıl örgü titreşimlerinin enerjilerinin valans elektronlarını uyarmak için yeterli olmamasından kaynaklanır. Sıcaklık artışı devam ettiğinde ve has iletime geçiş sıcaklık (T_h) değerine ulaşıldığında; valans bandındaki elektronlar iletim bandına geçmeye başlarlar. Bu durum Şekil 3.19 (a)'da 3. bölge olarak gösterilmektedir ve bu bölgede n-tipi yarıiletken has yarıiletken olarak davranış gösterir (Streetman, 1980; Polyakov, 1985; Shur, 1996).



Şekil 3.19 (a) Taşıyıcı konsantrasyonun ve (b) elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi (Polyakov, 1985).

Mobilite serbest parçacıkların elektrik alanda hareket edebilme yeteneği olarak tanımlanabilir. Mobilite kristal örgünün çeşitli kusurları tarafından taşıyıcıların saçılması ile belirlenir ve taşıyıcılar çeşitli kusurlar ile etkileştiklerinde hızlarında değişim olur. Yarıiletkenlerde temel olarak “iyonlaşmış katkı atomlarından saçılma” ve “termal örgü titreşimleri tarafından saçılma” olmak üzere iki temel saçılma mekanizması vardır. Bu saçılma mekanizmaları farklı sıcaklık bölgelerinde farklı etkilere sahip olduğu için, mobilite sıcaklığa göre değişim gösterebilir. Düşük sıcaklıklarda termal örgü titreşimleri ihmal edilecek kadar küçüktür ve bu sıcaklıklarda iyonlaşmış katkı tomaları tarafından saçılma mekanizması baskındır. Bu sıcaklık bölgesinde mobilite $T^{3/2}$ ile orantılı olarak artar. Ancak yüksek sıcaklıklarda termal örgü titreşimleri tarafından saçılma mekanizması baskınlaşır ve mobilite $T^{-3/2}$ kuvveti ile orantılı olarak azalır.

Yarıiletkenlerde iletkenliğin sıcaklığa bağlılığını inceleyebilmek için Şekil 3.19 (b)'de verilen $\ln\sigma=f(1/T)$ değişim grafiği çizilir. Bu eğri Şekil 3.19 (a)'da verilen $\ln n \cong f(1/T)$ eğrisine benzerdir. 1. ve 3. bölgelerde iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı, taşıyıcı yoğunluğunun sıcaklığa bağımlılığı ile belirlenir. 1. bölge katkı atomlarından kaynaklanan iletkenliği ve 3. bölge has iletimden kaynaklanan iletkenliği göstermektedir. Bu bölgelerin eğimlerinden faydalanarak aktivasyon enerjisi (E_a) ve yarıiletkenin yasak enerji aralığı (E_g) belirlenir. Şekil 3.19 (b)'deki 2. bölgede ise, sıcaklık arttırılmasına rağmen iletkenlik azalmaktadır. Bu durum hemen hemen tüm safsızlık atomlarının iyonlaşmış olduğunu ve ısı titreşim enerjisinin has iletkenliği oluşturmak için yeterli olmadığını göstermektedir. Bu bölge “tükenme bölgesi” olarak adlandırılır. Tükenme bölgesinde artan sıcaklığa bağlı olarak taşıyıcı yoğunluğu hemen hemen sabit kalmaktadır. Fakat ısı örgü titreşimlerine bağlı olarak mobilite azaldığı için iletkenlik de azalmaktadır (Rudden and Wilson, 1980; Polyakov, 1985).

Bir yarıiletkenin toplam elektriksel iletkenliği sıcaklığa bağlı olarak,

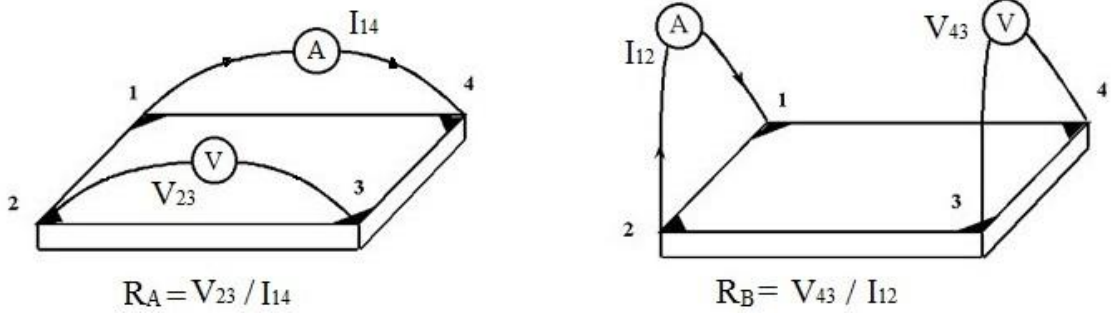
$$\sigma = \sigma_{oi} e^{-E_g/2kT} + \sigma_{0e} e^{-E_a/kT} \quad (3.18)$$

şeklinde verilir. Burada σ_{oi} ve σ_{oe} sıcaklığa zayıf olarak bağlı olan sabitleri, E_g yarıiletkenin yasak enerji aralığını ve E_a ise aktivasyon enerjisini göstermektedir. Eşitlik 3.18'de görüldüğü gibi, elektriksel iletkenlik yüksek sıcaklıklarda ve düşük sıcaklıklarda sırasıyla yasak enerji aralığına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak ifade edilen iki terimden oluşur. Bu terimlerden birincisi yüksek sıcaklıklarda baskın olan has iletkenliği ve ikincisi ise düşük sıcaklıklarda baskın olan katkıli iletkenliği göstermektedir. Aynı zamanda bu ifade sıcaklığa bağlı olarak gereken terimin ihmal edilmesi ile Şekil 3.19 (b)'deki 1. ve 3. bölgelerin eğimlerinden E_g ve E_a değerlerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır (Matore 1971; Omar, 1975; Rudden and Wilson, 1980). Bu yöntemle dar bant aralıklı yarıiletken malzemelerin yasak enerji aralığı belirlenebilir. Ancak E_g değerini belirlemek için çok yüksek sıcaklıklar uygulamak gerekir ve bu durum da malzemenin erimesine neden olacaktır.

Bir yarıiletkenin diğer bir önemli elektriksel özelliği de elektriksel özdirencidir. Elektriksel özdirenç (ρ) iletkenliğin tersi olarak tanımlanır ve birimi (Ωcm)'dir. Yarıiletken malzemelerin elektriksel özdirençlerini belirlemek için yaygın olarak iki uç, dört uç ve Van der Pauw teknikleri kullanılmaktadır. İki uç yöntemi genellikle yüksek özdirençli malzemeler için kullanılan bir tekniktir. Bu yöntemde kullanılan malzemeler düzgün dikdörtgen geometrik şekle ve sabit kesit alanına sahip olmalıdırlar. Dört uç yönteminde ölçüm, bir numune üzerine dört ayrı noktadan elektriksel bağlantı yapılarak alınır. Bu bağlantılardan ikisi boyunca bir elektrik akımı verilip, diğer iki bağlantıdaki elektriksel potansiyel ölçülür. Bu yöntem düşük özdirençli malzemeler için daha elverişlidir.

Van der Pauw tekniği yarıiletken malzemelerin özdirenç değerlerinin yanı sıra taşıyıcı yoğunluğu ve mobilite değerlerini hesaplamak için de kullanılan oldukça faydalı bir ölçüm tekniğidir. Bu teknik keyfi şekle sahip malzemelerin elektriksel özelliklerini incelemek için kullanılabilir, ancak doğru ölçümler yapabilmek için malzeme ile ilgili bazı temel şartlar sağlanmalıdır: i) Malzemenin kalınlığı sabit olmalıdır. ii) Ölçümler için kontaklar malzemenin dört köşesine yerleştirilmelidir. iii) Malzemenin yüzeyi düzgün olmalıdır (Matsumura and Sato, 2010). Bu teknik ile farklı konfigürasyonlarda

uygulanan akıma karşı gerilim değerleri ölçülerek tabaka direnci (R_s) belirlenir ve malzemenin öz direnç değeri hesaplanabilir (Castro, H. et.al,2011). Van der Pauw, R_A ve R_B şeklinde tanımlanan iki karakteristik direnci hesaplamak için Şekil 3.20’de gösterilen bir Van der Pauw konfigürasyonu tanımlamıştır. Şekil 3.20’de görülen I_{12} ve I_{14} , tanımlanan uçlardan uygulanan akım değerlerini ve V_{23} ile V_{43} ise tanımlanan uçlardan ölçülen gerilim değerlerini göstermektedir.



Şekil 3.20. Dikdörtgen bir Van der Pauw konfigürasyonu (Blood, P. and Orton, J., 1992).

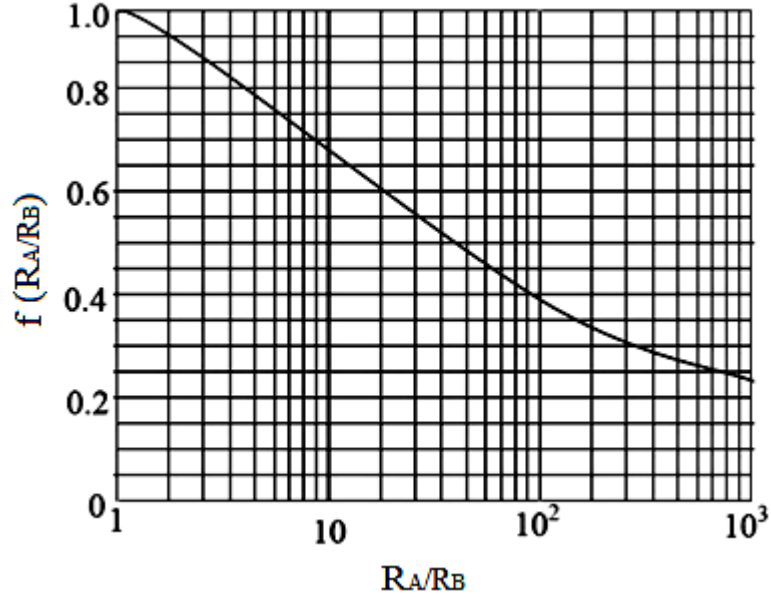
R_A ve R_B karakteristik dirençlerinin R_s tabaka direnci ile ilişkisi,

$$e^{(-\pi R_A/R_s)} + e^{(-\pi R_B/R_s)} = 1 \quad (3.19)$$

olarak bilinen Van der Pauw denklemi ile verilir (Van der Pauw, 1958; Blood and Orton, 1992; Akyüz, 2005). Bu ifadede yer alan tabaka direnci R_s , malzemenin kalınlığına (d) ve öz direncine (ρ) $R_s = \rho/d$ şeklinde bağlıdır. Buna göre Eşitlik 3.19 düzenlendiğinde öz direnç ifadesi,

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_A R_B}{2} f\left(\frac{R_A}{R_B}\right) \quad (3.20)$$

olarak bulunur. Bu ifadeden görüldüğü gibi, $f(R_A/R_B)$ düzeltme fonksiyonu sadece direnç oranına bağlı olup, grafiği Şekil 3.21’de verilmektedir (Akkoyunlu, 2000).



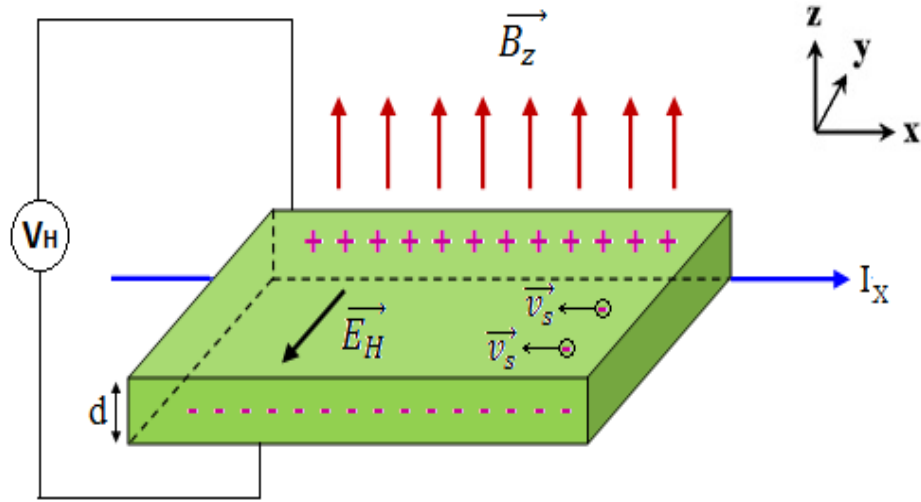
Şekil 3.21. $f(R_A/R_B)$ düzeltme fonksiyonunun grafiği (Akkoyunlu, 2000).

Yarıiletken malzemelerin Van der Pauw ölçümleri Hall deneyi ile birleştirildiğinde, aynı malzemenin taşıyıcı mobilitesi, taşıyıcı yoğunluğu ve elektriksel iletim tipi belirlenebilir. Şekil 3.22’de görüldüğü gibi, içinden akım geçen d kalınlıklı n -tipi bir yarıiletken malzemeye akım yönüne dik doğrultuda bir \vec{B}_z manyetik alanın uygulandığını düşünelim. Manyetik alan akıma ters yönde ilerleyen çoğunluk taşıyıcı elektronları manyetik kuvvet yönünde saptırarak malzemenin ön yüzeyinde toplanmalarına neden olur. Arka yüzey ise ön yüzeye göre pozitif yük fazlalığına sahip olacağı için, yük birikiminin sağlandığı bu yüzeyler arasında bir \vec{E}_y elektrik alanı kurulur. Oluşan bu elektrik alanının görevi manyetik alandan kaynaklanan yük sapmalarına engel olmaktır. \vec{E}_y ve \vec{B}_z alanlarından kaynaklanan elektrik ve manyetik kuvvetler birbirini dengelediğinde, yük sapmaları sona erer ve bu durumda oluşan elektrik alanına Hall elektrik alanı (\vec{E}_H) adı verilir. Hall elektrik alanının oluşması yük birikiminin sağlandığı iki yüzey arasında Hall potansiyel farkı (V_H) oluşturur (Krupka, 2013).

Hall potansiyel farkı;

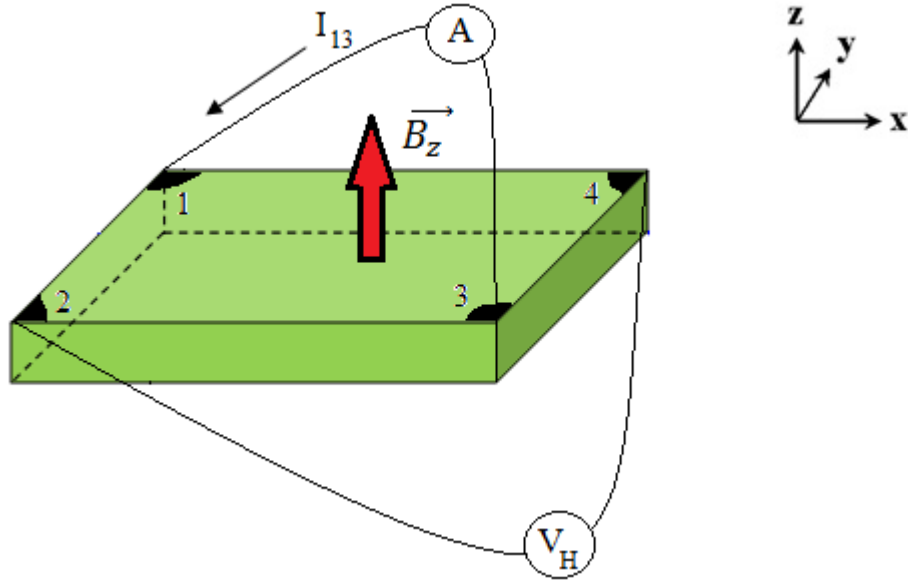
$$V_H = \frac{I_x B_z}{q n_s} \quad (3.21)$$

ile verilir. Burada q elektronun yükünü ve n_s ise tabaka taşıyıcı yoğunluğunu göstermektedir.



Şekil 3.22. n-tipi yarıiletken için Hall olayı.

Van der Pauw tekniğine dayalı Hall deneyi Şekil 3.23'te verilmektedir. Hall deney düzeneği kullanılarak V_H Hall potansiyel farkı ölçülür ve yarıiletken malzemenin tabaka taşıyıcı yoğunluğu (n_s) belirlenebilir. Hall potansiyel farkı ölçümü için sabit bir manyetik alan içine yerleştirilen yarıiletken malzemeye sabit bir akım uygulanır ve potansiyel fark ölçümü yapılır. Şekil 3.23'te görüldüğü gibi, I_{13} akımı 1 ve 3 numaralı çapraz kontak çiftine uygulanır ve diğer çapraz kontak çiftinden ise Hall potansiyel farkı ölçülür. Hall potansiyel farkının işareti yarıiletken malzemenin elektriksel iletim tipini belirler.



Şekil 3.23. Van der Pauw tekniğine dayalı Hall deneyi.

Hall deneyi yapılarak yarıiletken malzemenin n taşıyıcı yoğunluğu, tabaka taşıyıcı yoğunluğunu veren $n_s = nd$ ifadesinin Eşitlik 3.21’de yerine konulmasıyla,

$$n = \frac{I_x B_z}{V_H q d} \quad (3.22)$$

şeklinde elde edilir. Böylece Hall potansiyel farkı ölçülerek ve I_x , B_z ile q ’nun bilinen değerleri kullanılarak taşıyıcı yoğunluğu hesaplanabilir. Yarıiletken malzemelerin Hall deneyi ile belirlenebilen diğer bir önemli elektriksel özelliği taşıyıcı mobilitesidir ve deneysel olarak belirlenen bu mobilite aynı zamanda Hall mobilitesi olarak da bilinir. Hall mobilitesi R_s tabaka direncine bağlı olarak;

$$\mu = \frac{V_H}{R_s I_x B_z} = \frac{1}{q n_s R_s} \quad (3.23)$$

ifadesi ile verilir. Böylece Hall potansiyel farkı ölçülerek ve I_x , B_z ile R_s ’in bilinen değerleri kullanılarak ya da belirlenen n_s ve R_s değerleri kullanılarak Hall mobilitesi hesaplanabilir (Hall, 1879).

4. ZnO:Co FİMLERİNİN ÜRETİLMESİ

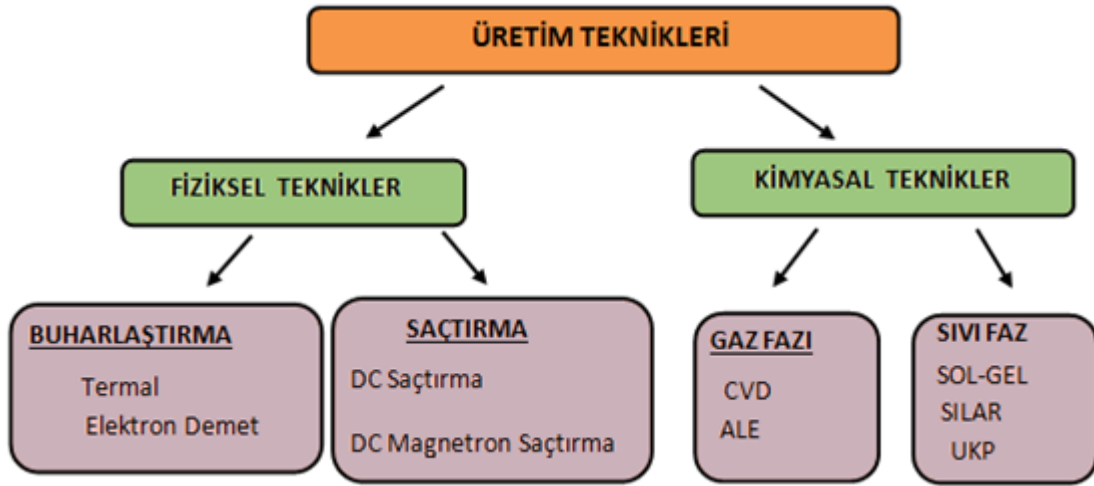
4.1. Giriş

Mekanik, ısı, elektrik, optik, kimyasal ve biyolojik işlevler bakımından üstün nitelikli ve yüksek performanslı malzemelerin tasarlanması ve üretilmesi günümüz teknolojisinin gelişmesi açısından büyük önem arz etmektedir. Özellikle elektronik endüstrisinde, güneş pillerinde ve opto-elektronik cihazlarda önemli bir yere sahip olan yarıiletken filmlerin, savunma sistemlerinden cep telefonuna, uydu sistemlerinden bilgisayar teknolojisine kadar pek çok uygulama alanı vardır. Yarıiletken teknolojisi bugün olduğu gibi geleceğin de en önemli teknolojilerinden biri olacaktır. Bu durum her geçen gün yeni malzemelerin üretilmesi üzerine yapılan çalışmaların artmasına ve malzeme üretmek için çok sayıda üretim tekniğinin geliştirilmesine neden olmaktadır.

Yarıiletken filmler, farklı üretim teknikleri kullanılarak kaplanacak malzemenin atomlarının ya da moleküllerinin, filmi destekleyerek oluşumuna yardımcı olan bir taban üzerine dizilmesi ile ince bir tabaka halinde oluşturulan malzemelerdir (Kırmızıgül, 2008). Günümüzde yarıiletken teknolojisini geliştirmek için pek çok yarıiletken film üretim tekniği geliştirilmiştir. Temel olarak ince film üretim teknikleri Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi fiziksel ve kimyasal süreçlere dayanır. Yarıiletken filmlerin elektriksel, yapısal, yüzeysel ve optiksel özellikleri kullanılan tekniğin üretim parametrelerine ve katılama işlemine önemli derecede bağlıdır. Bu teknikler arasında ultrasonik kimyasal püskürtme (UKP) tekniği basit ve ekonomik olmasıyla dikkat çeken bir tekniktir. Püskürtme yöntemi; pratik ve kullanışlı olması, gerekli ekipman yönünden ekonomik olması, vakum ortamına ihtiyaç duyulmaması ve üretim işleminin adım adım takip edilebilmesi nedeni ile diğer tekniklere göre avantajlıdır. Ayrıca bu teknik n-tipi ve p-tipi katılamaya da izin verir (Kırmızıgül, 2008). Bu belirgin özelliklerinden dolayı püskürtme tekniği ile yarıiletken filmlerin elde edilmesi hem bilimsel hem de teknolojik açıdan çalışma konusu olmakta ve uygun özellikleriyle de diğer teknikler arasında dikkat çekmektedir (Ergin, et al., 2009; Bilgin, et al., 2004). Kimyasal

püskürtme tekniği elverişli, basit ve çok yönlü bir teknik olup, çeşitli inorganik ve organik malzemelerin sentezi için yaygın olarak kullanılmaktadır (Huang, et al., 2009).

Çizelge 4.1. İnce film üretim tekniklerinin sınıflandırılması.



4.2 Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği

Kimyasal püskürtme (Spray Pyrolysis) tekniği çözelti püskürtme veya sıcak püskürtme yöntemi olarak da bilinen bir tekniktir (Pamplin, 1979). Bu teknikte başlangıç püskürtme çözeltisi homojen ve damlacıklı bir yapıda önceden ısıtılmış cam tabanlar üzerine püskürtülerek film üretimi gerçekleştirilir.

Kimyasal püskürtme tekniği ilk kez 1942 yılında H. A. McMaster tarafından saydam iletken kalay dioksit tabakalarını elde etmek için kullanılmıştır. 1951’de J. M. Mochel, kalay klorür çözeltisi içine % 8-38 oranında $SbCl_4$ çözeltisi katarak saydam iletken tabakalar elde etmiştir. 1966 yılında Skarman ve Chamberlin, püskürtme yöntemi ile ilk kez CdS tabakalarını üretmişlerdir (Pamplin, 1979). 1976’ dan başlayarak püskürtme yöntemi ile diğer II-VI bileşikleri (ZnO, ZnS, CdS vb.) elde

edilmiş ve bu tabakalarla beraber CdS filmlerinin güneş pili yapımına uygunluğu araştırılmıştır. Bu teknik yardımıyla sensör, kapasitör, saydam elektrotlar, optik ve manyeto-optik için gerekli ve kalınlığı 1000 Å ile birkaç mikron arasında değişen filmlerin üretimi sağlanabilmektedir (Rao, 1992).

Kimyasal püskürtme tekniğinin yaygın olarak kullanılmasının başlıca sebepleri şunlardır (Patil, 1999; Godbole, et al., 2009; Perednis, 2004):

- Pratik ve basit bir donanıma sahiptir.
- Gerek sistemin kurulumu gerekse film üretimi düşük maliyetlidir.
- Vakum ortamı gerektirmez.
- Geniş yüzeylere film kaplanabilir.
- Katkılama işlemi yapılabilir.
- Üretimin tekrarlanabilir özelliği vardır.
- Püskürtme parametreleri değiştirilerek film kalitesi iyileştirilebilir.
- Tabakalı filmler üretilebilir.
- Yüksek kalitede taban ve kimyasal gerektirmez.
- Yoğun, gözenekli ve toz halinde filmler üretilebilir.
- Filmler farklı tabanlar üzerine çöktürülebilir.

Kimyasal püskürtme tekniği ile elde edilen yarıiletken filmlerin fiziksel özelliklerini etkileyen birçok parametre vardır. Bu parametreler, çözelti hazırlanırken kullanılan çözücüler, püskürtme hızı ve zamanı, taban sıcaklığı, taban ile püskürtme başlığı (atomizer) arasındaki uzaklık, taşıyıcı gaz, püskürtülen çözelti damlacıkların aerodinamiği, soğutma hızı ve başlangıç çözeltisinin anyon-katyon oranlarıdır (Aybek, 1996; Kul, 1996).

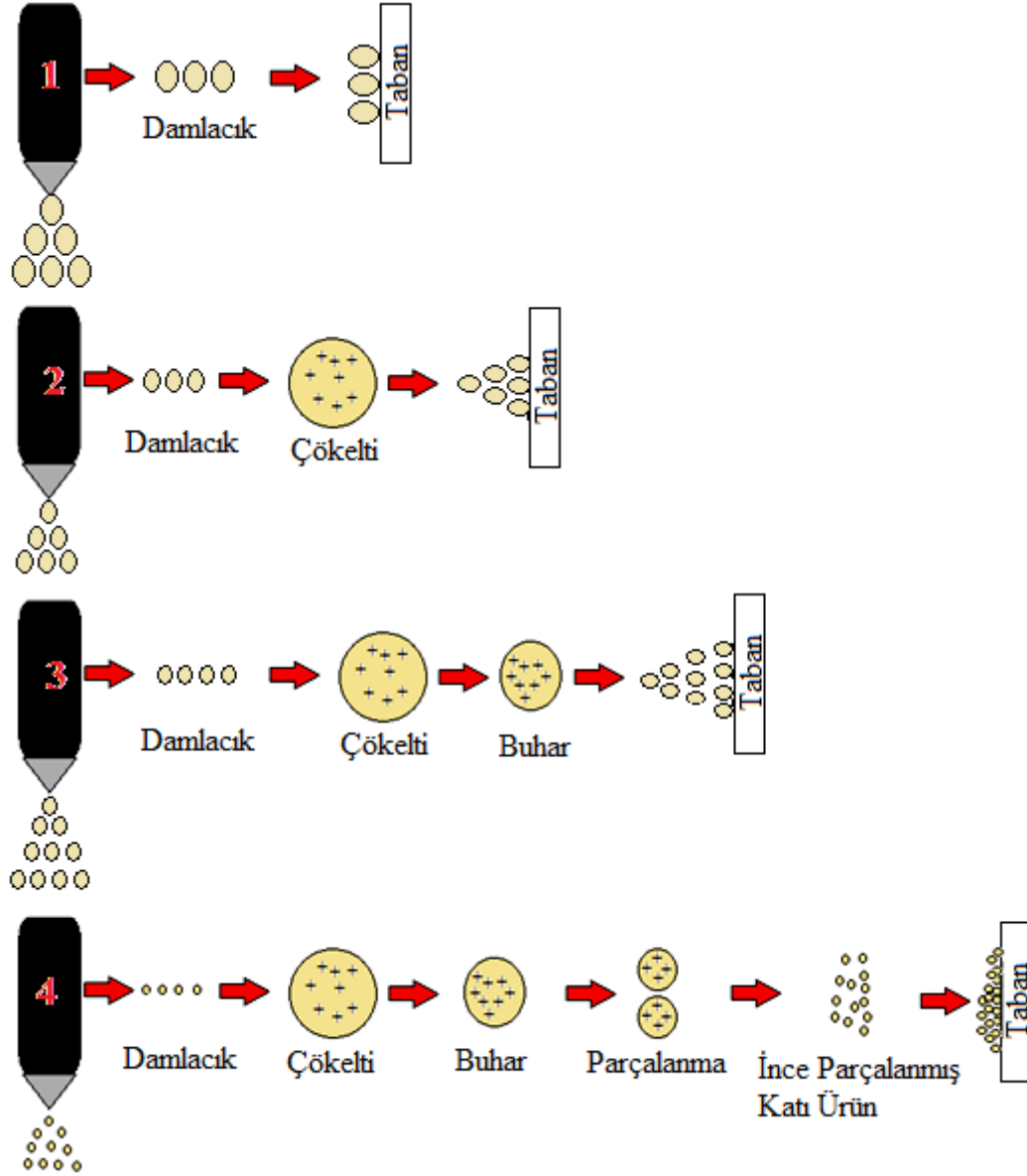
Başlangıç püskürtme çözeltisi kimyasal püskürtme tekniği için önemli bir üretim parametresidir. Çözücü, tuzun tipi, çözelti konsantrasyonu, pH değeri ve diğer ek kimyasallar başlangıç püskürtme çözeltisinin özelliklerini etkiler. Çözücü olarak genellikle su kullanılmasına rağmen, suyla beraber ya da tek başına etanol, metanol, propanol veya butil asetat gibi çözücüler de kullanılmaktadır. Bu çözücülerin

uçuculuğu fazladır ve düşük yüzey gerilimine sahiptirler. Çözeltiye az miktar hidroklorik asit veya aseton eklenmesi film kalitesini artırır. Böylece üretilen filmlerin oluşumunu ve fiziksel özelliklerini kontrol etmek veya değiştirmek için çözelti parametreleriyle oynanabilir.

Bu teknikte üretilen filmlerin oluşumunu etkileyen en önemli parametrelerden biri püskürtülen çözelti damlacıklarının aerodinamiğidir. Çözelti damlacıklarının ideal bir taşınma yapabilmesi için tabana ulaştıklarında tamamen buharlaşmış olması beklenir. Şekil 4.1’de damlacıkların aerodinamiği gösterilmektedir. Buna göre, püskürtme başlığından akmaya başlayan çözelti damlacıkları 1. durumda oldukça büyük boyutlara sahiptir ve damlacığın çevreden aldığı ısı tabana ulaşmıyacağı kadar buharlaşması için yeterli değildir. Böylece damlacık tabana çarptığında kuru bir çökelti bırakarak buharlaşır, tabanın sıcaklığı düşer ve kötü bir film oluşur. 2. durumda ise damlacıklar boyut olarak 1. durumdakinden daha küçüktür ve damlacıkların bir kısmı buharlaşır bir kısmı da yoğunlaşır. Damlacıklar tabana ulaşmadan kurur ve yüzeye çarpar. Bu durumda yüzeyde çatlaklar, delikler veya kavlamalar görülebilir. 3. durum, çözelti damlacıklarının tabana yaklaştığı zaman tamamen buharlaşmış olduğunu gösteren ideal taşınma durumudur. Bu durumda damlacıklar, 1. ve 2. durumdaki damlacıklara göre daha da küçüktür ve yüzeye ulaştıkları an buharlaşırlar. Böylece heterojen bir reaksiyon oluştururlar ve yüzeye yapışırlar. Bu heterojen reaksiyon örgü içerisindeki yerleşim ve difüzyon gibi fiziksel ve kimyasal olayları içerir. 4. durumda ise damlacıklar en küçük boyutlarındadır. Bu durumda damlacıklar tabana ulaşmadan önce buharlaşırlar ve buhar fazında homojen bir reaksiyon meydana getirirler. Tabana tutunan moleküller toz halinde olur ve iyi bir film oluşumu gerçekleşmez (Viguie ve Spitz, 1975; Siefert, 1984).

Elde edilecek filmlerin kalitesini etkileyen diğer bir parametre de taban sıcaklığıdır. Üretim esnasında taban sıcaklığının kontrolü film kalitesini etkileyen önemli bir faktördür. Ayrıca taban sıcaklığının düşük ya da yüksek olması, filmlerin tabana tutunmasını, kalınlıklarını ve dolayısıyla fiziksel özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Düşük taban sıcaklığı filmlerin kalın olmasına ve yüksek taban sıcaklığı

ise filmlerin daha ince olmasına sebep olmaktadır. Kimyasal püskürtme sisteminde taban sıcaklığı elektrik ısıtıcısıyla sağlanır ve termoçiftler kullanılarak kontrol edilir.



Şekil 4.1. Kimyasal püskürtme tekniğinde püskürtülen çözelti damlacıklarının aerodinamiği (Viguie ve Spitz, 1975; Siefert, 1984).

Kimyasal püskürtme tekniği ile üretilen filmlerin fiziksel özellikleri taşıyıcı gazın cinsine ve basıncına da önemli derecede bağlıdır. Taşıyıcı gazın cinsi ve basıncı, istenilen reaksiyon hızına ve taban sıcaklığına göre seçilmelidir. Taşıyıcı gazın basıncı tamamen bir optimizasyon parametresidir ve kullanılan geometriye bağlı olarak film homojenliğini değiştirir. Kimyasal püskürtme tekniğinde taşıyıcı gaz olarak genellikle azot gazı veya sıkıştırılmış hava kullanılır.

Püskürtülecek çözeltiyi atomize etmek için kullanılan püskürtme başlığı kimyasal püskürtme tekniğinin en önemli parçalarından biridir. Püskürtme başlıkları genellikle payreks camdan veya paslanmaz çelikten yapılmaktadır. Bir osilatör yardımı ile damlacıkların daha iyi atomize olmasını sağlayan ultrasonik püskürtme başlığının ağız kısmının geometrisi cam püskürtme başlığına göre çok daha düzgündür. Böylece ultrasonik püskürtme başlığı kullanılarak elde edilen filmlerin kalitesi artmaktadır. Belirtilen püskürtme başlığı kullanıldığında teknik, ultrasonik kimyasal püskürtme (UKP) tekniği olarak adlandırılmaktadır.

Kimyasal püskürtme tekniğinde üretilen filmlerin fiziksel özellikleri püskürtme başlığı ile taban arasındaki uzaklığa da bağlıdır. Literatürde ve bizim kullandığımız sistemde bu uzaklık genellikle 35-40 cm arasındadır. Yüksek taban sıcaklıklarında erken buharlaşmadan dolayı tabana ulaşan atomize edilmiş damlacıkların sayısı azalacağı için, püskürtme başlığı ile taban arasındaki uzaklığın daha kısa tutulması gerekir.

Çözelti akış hızı elde edilecek filmlerin kalitesi açısından oldukça önemlidir. Çözelti akış hızının artırılması gözenekli filmlerin oluşmasına, azaltılması ise enerji ve zaman kaybına neden olmaktadır. Bu teknikte çözelti akış hızını istenilen değerde tutmak için genellikle bir akış hızı ölçer (flowmetre) kullanılmaktadır.

4.3. ZnO:Co Filmlerinin UKP Tekniği İle Üretilmesi

Bu çalışmada katkısız ve Co katkılı (% 6, 9, 12) ZnO filmleri 350 ± 5 °C taban sıcaklığında mikroskop cam tabanlar üzerine UKP tekniği kullanılarak elde edilmiştir.

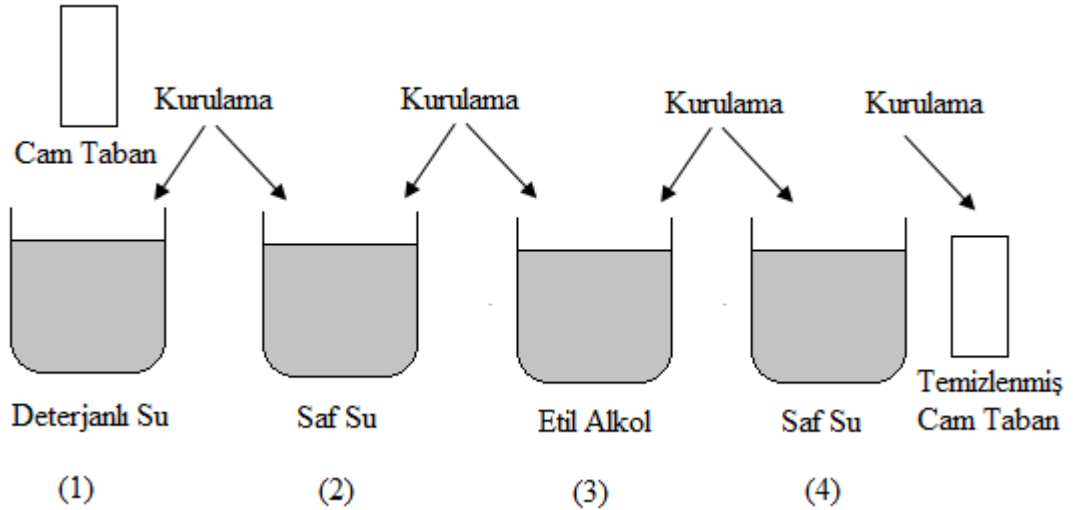
ZnO:Co filmlerinin üretilmesinde kullanılan püskürtme çözeltisi hazırlanırken Zn kaynağı olarak $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (çinko asetat (Merck \geq % 98); 0,1M) ve Co kaynağı olarak da $[(\text{CoCl}_2) \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (kobalt klorit (Merck % 98); 0,1M) seçilmiştir. Çözücü olarak 3:1 oranında sırasıyla deiyonize su ve metil alkol kullanılmıştır. Başlangıç püskürtme çözeltisi, hazırlanan bu çözeltilerin üretilecek filmin katkı oranına bağlı olarak toplam 100 ml olacak şekilde karıştırılması sonucu elde edilmiştir. Üretilen tüm filmler için püskürtme çözelti miktarı sabit tutulmuştur. Tortu oluşumunu önlemek ve homojen karışım sağlamak için hazırlanan püskürtme çözeltileri 30 dk. manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış ve bir gün bekletilmiştir. Ayrıca üretime geçmeden önce ve üretim sırasında da çözelti sürekli karıştırılarak homojenliği korunmuş ve püskürtme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen her bir seri film için üretim parametreleri aynı tutulmuştur. Katkısız ve Co katkılı ZnO filmlerini üretmek için hazırlanan başlangıç püskürtme çözeltisi içindeki kaynak çözeltilerin hacimleri Çizelge 4.2' de verilmektedir.

Çizelge 4.2. Başlangıç püskürtme çözeltisi içindeki kaynak çözeltilerin hacimleri.

Malzeme	$[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (ml)	$[(\text{CoCl}_2) \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (ml)	Toplam Çözelti (ml)
ZnO	100	-	100
ZnO:Co (% 6)	94	6	
ZnO:Co (% 9)	91	9	
ZnO:Co (% 12)	88	12	

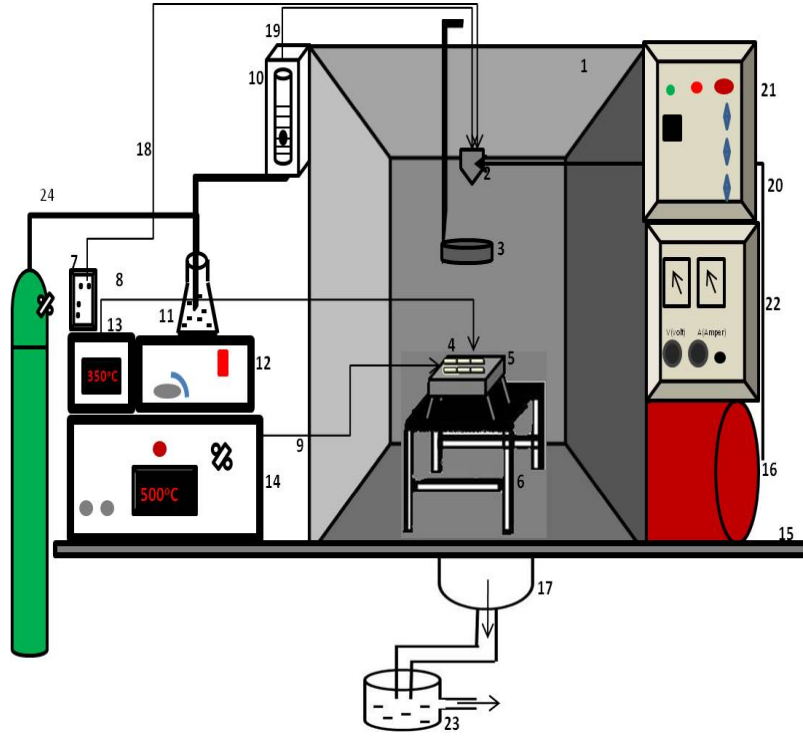
Objekttrager marka 76×26 mm/ 3×1 inch ebatlarındaki payreks camlar ebatları 1×1 cm² ve 2×1 cm² olacak şekilde kesilerek taban olarak kullanılmıştır ve cam tabanların temizliği Şekil 4.2’de gösterildiği gibi dört aşamada gerçekleştirilmiştir.

- (1) Cam tabanlar, üzerindeki kir ve lekelerin tamamen temizlenmesi için ultrasonik banyoda 30 °C sıcaklıktaki deterjanlı suda 15 dk. yıkanarak temizlenmiş ve daha sonra kurutulmuştur.
- (2) Cam tabanlar 30 °C sıcaklıktaki ultrasonik banyoda 15 dk. saf su ile yıkanmış ve kurutulmuştur.
- (3) Cam tabanlar etil alkole daldırılıp çıkarılmak üzere tek tek temizlenip, kurutulmuştur.
- (4) Son olarak cam tabanlar tekrar saf suya daldırılıp çıkarılmak üzere tek tek temizlenip, kurutulmuştur.



Şekil 4.2. Cam tabanların temizlenme işlemi.

Bu çalışmada katkısız ve Co katkılı ZnO filmlerini üretmek için kullanılan UKP sisteminin şematik gösterimi Şekil 4.3'te verilmektedir.



Şekil 4.3. Ultrasonik kimyasal püskürtme sisteminin şematik gösterimi.

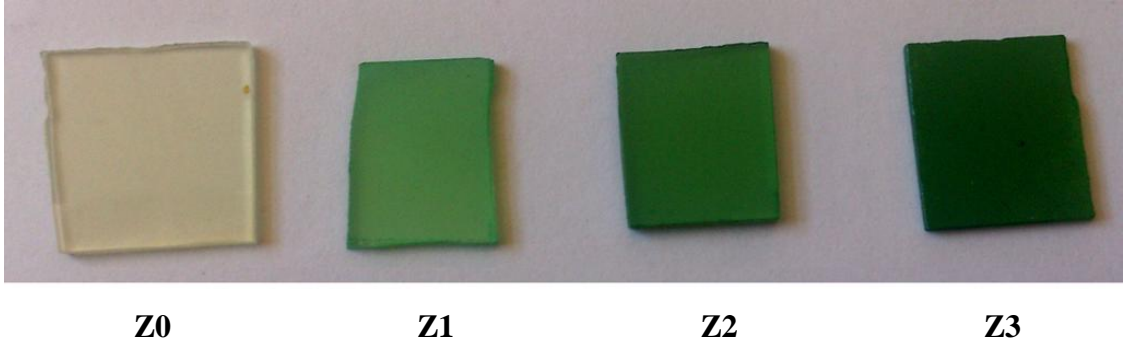
Bu diyagramda, (1) Püskürtme odası, (2) Ultrasonik püskürtme başlığı, (3) Hareketli tava, (4) Cam tabanlar, (5) Gömme rezistanslı bronz blok, (6) Hareketli taban, (7) Osilatör, (8) 1. Termoçift, (9) 2. Termoçift, (10) Akış hızı ölçer (11) Çözelti kabı, (12) Isıtıcı manyetik karıştırıcı, (13) Yüzey sıcaklık göstergesi, (14) Gömme rezistanslı bronz bloğun ısı kontrol edici düzeneği, (15) Masa, (16) Azot tüpü, (17) Fan, (18) Osilatör kablosu, (19) Çözelti akış hortumu, (20) Hava hortumu, (21) ac ampermetre, (22) ac voltmetre, (23) İçerisi bir miktar su dolu kap ve (24) Hava tüpüdür.

ZnO:Co filmlerinin üretiminde taban sıcaklığını (350 ± 5 °C) sağlamak için 5 kW gücünde elektrik ısıtıcı kullanılmıştır. Cam tabanlara ısı transferini sağlayan gömme rezistanslı bronz blok $15 \times 15 \times 2$ cm³ ebadındadır. Taban olarak kullanılan payreks cam tabanların yüzey sıcaklığı demir-konstantan termoçift ile ölçülmüştür. Cam tabanlar ile termoçift arasındaki ısı temas ise indiyum (In) ile sağlanmıştır. Ultrasonik püskürtme başlığının titreşim frekansı 100 kHz ve ortalama damlacık boyutu $20 \mu\text{m}$ ' dir. Taşıyıcı gaz olarak hava kullanılmış ve basıncı 1 bar olarak seçilmiştir. Cam tabanlar ile püskürtme başlığı arasındaki mesafe ~ 30 cm olarak ayarlanmıştır. 100 ml'lik toplam püskürtme çözeltisi, 5ml/dk akış hızında ~ 20 dk süreyle püskürtülmüştür. Püskürtme işlemi bittikten sonra elde edilen filmler püskürtme odasında soğumaya bırakılmıştır. Üretilen ZnO:Co filmlerinin kodları Çizelge 4.3'te verilmektedir.

Çizelge 4.3. ZnO:Co filmlerinin kodları.

Malzeme	Kodu
ZnO	Z0
ZnO:Co (%6)	Z1
ZnO:Co (%9)	Z2
ZnO:Co (%12)	Z3

Belirtilen üretim parametrelerine göre üretilen ZnO:Co filmlerinin fotoğrafları Şekil 4.4'te verilmektedir. Sadece çinko asetat çözeltisi kullanılarak elde edilen ZnO filmi renksiz iken, çinko asetat çözeltisi içerisine belirli oranlarda kobalt klorür eklenerek üretilen ZnO:Co filmleri yeşilimsi bir renge sahiptir. Çözelti içinde artan kobalt klorür miktarı, elde edilen filmlerin renklerinin koyulaşmasına sebep olmuştur.

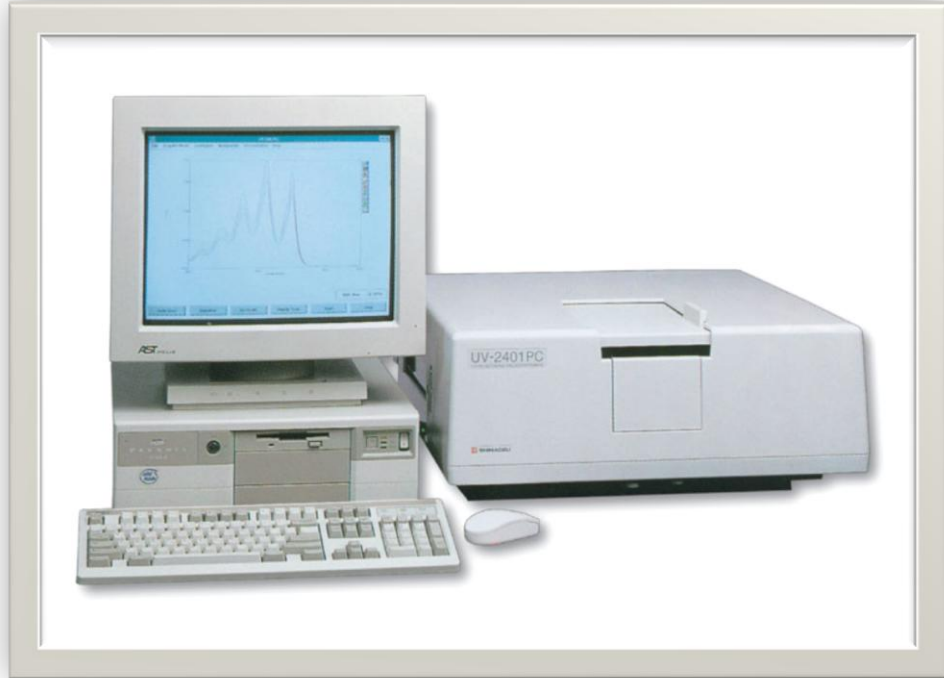


Şekil 4.4. Üretilen ZnO:Co filmlerinin fotoğrafları.

Üretilen ZnO:Co filmlerinin kalınlıklarını ve optik özelliklerini belirlemek için Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Katihal Fiziği Araştırma Laboratuvarında bulunan “PHE 102 Spektroskopik Elipsometre” ve “Shimadzu SolidSpec-2500 UV-VIS-NIR Spectrophotometer” cihazları kullanılmıştır. Belirtilen cihazların fotoğrafları sırası ile Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da verilmektedir. Tüm filmlerin kalınlıkları (d), Ψ parametreleri, kırılma indisleri (n) ve sönüm katsayıları (k) 250–2300 nm ölçüm aralıklı “PHE 102 Spektroskopik Elipsometre” cihazı; geçirgenlik (T) ve absorptans (A) spektrumları ise 200-900 nm ölçüm aralıklı “Shimadzu SolidSpec-2500 UV-VIS-NIR Spectrophotometer” cihazı kullanılarak alınmıştır. Ayrıca optik metot ile tüm filmlerin yasak enerji aralıkları (E_g) belirlenmiştir. ZnO:Co filmlerinin fotoluminesans spektrumları Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Malzeme Üretim ve Araştırma Laboratuvarında bulunan ve Şekil 4.7’de verilen “Perkin Elmer LS 55 Fluorescence Spectrometer” cihazı ile alınmıştır. Malzemeyi optik olarak uyararak için ışık kaynağı olarak ksenon lamba kullanılmıştır ve uyarma dalgaboyu 325 nm olarak seçilmiştir.



Şekil 4.5 PHE 102 Spektroskopik Elipsometre cihazının fotoğrafı.

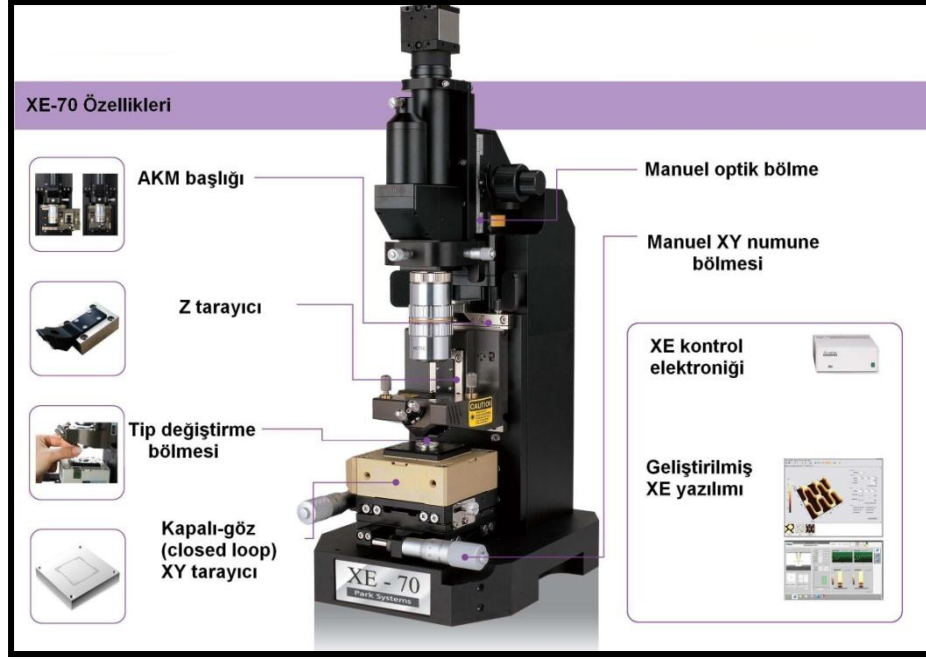


Şekil 4.6 Shimadzu SolidSpec-2500 UV-VIS-NIR Spectrophotometer cihazının fotoğrafı.



Şekil 4.7. Perkin Elmer LS 55 Floresans spektrometre cihazının fotoğrafı.

ZnO:Co filmlerinin topografi görüntüleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Katıhal Fiziği Araştırma Laboratuvarında bulunan ve Şekil 4.8’de verilen “Park System XE 70 model” Atomik kuvvet mikroskobu (AKM) ile “temassız” modda yaklaşık 300 kHz titreşim frekansında ve 0,65 Hz tarama hızında, hava ortamında, oda sıcaklığında alınmıştır. Yay ve uç Si’den yapılmıştır ve yay sabiti 40 N/m’dir. Ayrıca ortalama pürüzlülük (R_a) değerleri “XEI version 1.7.1” yazılımı kullanılarak belirlenmiştir. Tüm filmler için görüntüler $5 \times 5 \mu m^2$ alanlı bölgeler taranarak alınmıştır ve pürüzlülük değerleri de tüm taranan bölge üzerinden belirlenmiştir. Ayrıca ZnO:Co filmlerinin yüzey özelliklerini incelemek ve elemental analizlerini yapmak için “Zeiss Ultra Plus Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu” (FESEM) ve “Enerji Dağılımı X-ışını Spektroskopi” (EDS) cihazı kullanılmıştır.



Şekil 4.8. Park System XE-70 Atomik Kuvvet Mikroskobu.

Filmlerin sıcaklığa bağlı tabaka direnç ölçümleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Katihal Fiziği Araştırma Laboratuvarında bulunan kryostat (Janis Research Company CCS-100/202N), turbomoleküler vakum pompası (BOC EDWARDS PV25MK), su soğutmalı kompresör (APD Cryogenics Inc) ve sıcaklık kontrolcüsü (Lakshore 332 Temperature Controller) kullanılarak 15 K ile 300 K arasında değişen sıcaklıklarda alınmıştır. Elde edilen tabaka direnç değerlerinden yararlanılarak filmlerin iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı grafikleri çizilmiş ve her bir film için uygun sıcaklık aralıklarında aktivasyon (E_a) ve donör gibi davranan sığ tuzakların enerjileri (E_t) hesaplanmıştır. Ayrıca ZnO:Co filmlerinin elektriksel iletim tipleri, taşıyıcı yoğunlukları ve mobilite değerleri oda sıcaklığında 1,2 T'lık manyetik alandaki malzemelere 100 nA'lık akım uygulanarak Van der Pauw elektrot konfigürasyonuna sahip "Teknis Marka HLF 1.2 model Hall ölçüm düzeneği" kullanılarak belirlenmiştir.

ZnO:Co filmlerinin yapısal özelliklerini incelemek için XRD desenleri, "Rigaku X-Ray Diffractometer" cihazında $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ dalgaboylu CuK_α ışını

kullanılarak toz metodu ile $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ aralığında alınmıştır. XRD desenleri yardımı ile filmlerin kristalleşme seviyeleri araştırılmış ve bazı yapısal parametreleri hesaplanarak yapısal özellikler analiz edilmiştir. Bu amaçla, XRD desenlerinden alınan kırınım açısı (2θ), düzlemler arası mesafe (d) ve yarı pik genişliği (β) değerleri kullanılarak; örgü sabitleri (a , b , c), tane boyutu (D), dislokasyon yoğunluğu (δ), makro gerilme ($\langle e \rangle$) ve yapılanma katsayısı (TC) değerleri hesaplanmıştır.

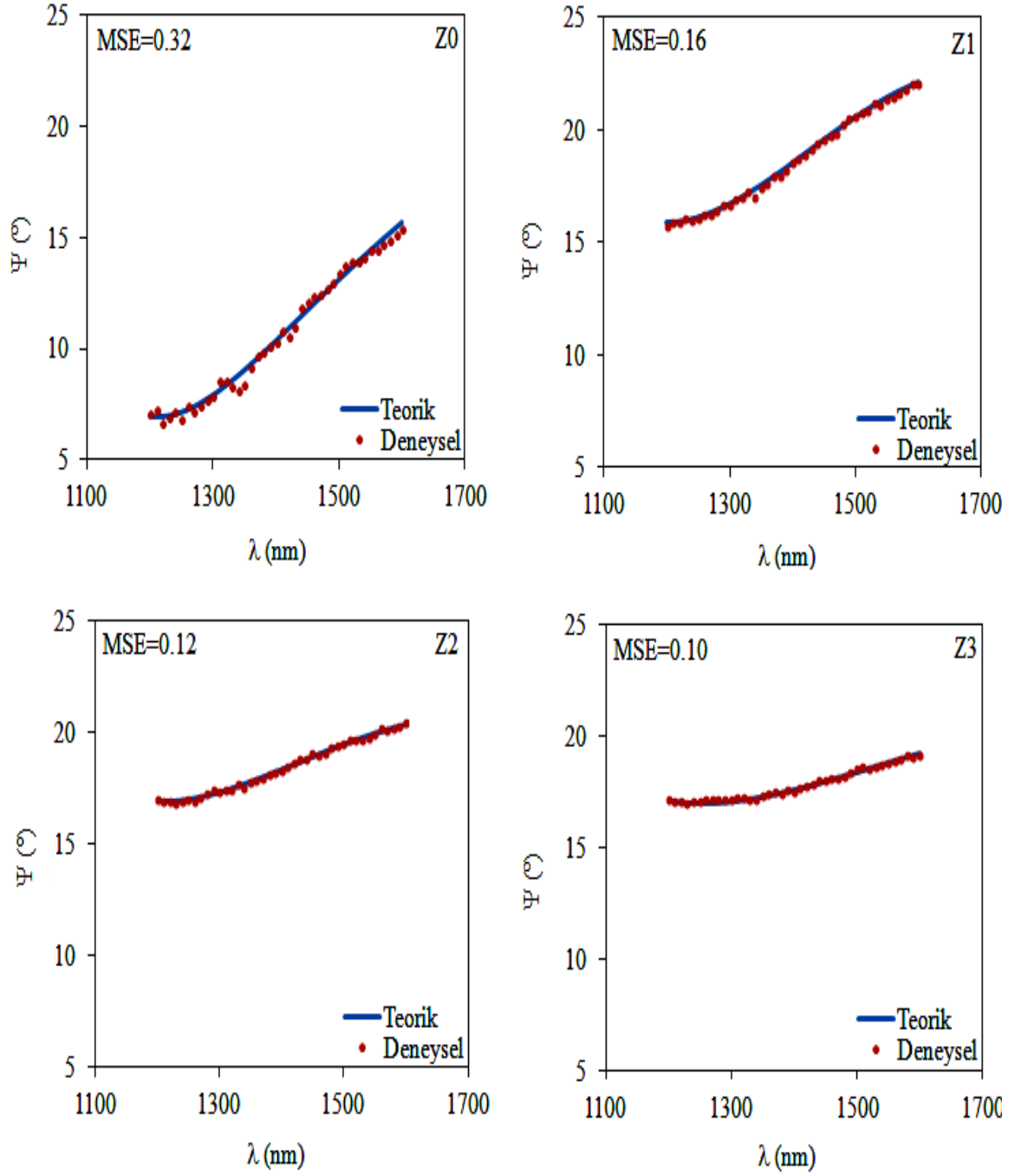
4.4. ZnO:Co Filmlerinin Kalınlıkları ve Elemental Analizleri

İnce film teknolojisinde kullanılacak olan yarıiletken filmlerin yapısal, yüzeysel, elektrik ve optik özelliklerini önemli derecede etkileyen faktörler arasında film kalınlığı yer almaktadır. Bu çalışmada ZnO:Co filmlerinin kalınlıklarını belirlemek için spektroskopik elipsometri (SE) tekniği kullanılmıştır. Teorik model olarak soğurma katsayısının küçük olduğu dalgaboyu aralığında güvenilir sonuçlar veren Cauchy-Urbach modeli seçilmiştir. Bu nedenle, ZnO:Co filmlerinin soğurma ve geçirgenlik spektrumları göz önüne alınarak her bir film için uygun ve standart dalgaboyu aralığı 1200-1600 nm olarak belirlenmiştir. Ayrıca bu teknik ile kalınlığın hassas olarak belirlenmesinde film yüzeyine gelen ışığın gelme açısı da önemli bir parametredir. Film yüzeyine gelen ışığın şiddeti yansıyan ve analizöre ulaşan ışığın şiddetini ve fazını etkilediği için, ZnO:Co filmlerinin yüzeyine farklı gelme açılarında (55° , 60° , 65° , 70° , 75° ve 80°) polarize ışık gönderilerek Ψ spektrumları alınmıştır. Elde edilen spektrumlar incelenerek ZnO:Co filmleri için en uygun gelme açısı 70° olarak belirlenmiştir. Belirlenen ölçüm parametreleri ile spektroskopik Ψ değerleri ölçülmüştür. Deneysel olarak elde edilen Ψ değerleri ile Cauchy-Urbach modeli kullanılarak teorik olarak belirlenen Ψ değerleri arasındaki uyumu sağlamak için fitleme işlemi yapılmıştır. Teorik model ve deneysel veriler arasındaki uyumun en iyi olduğu Ψ spektrumlarından yararlanılarak ZnO:Co filmlerin kalınlıkları hassas bir şekilde belirlenmiştir. Bu fitleme işleminde teorik ve deneysel veriler arasındaki

uyumun iyi olması Ψ spektrumlarına ait MSE (Mean Square Error) değerlerinin küçük olması ile ilişkilidir.

Şekil 4.9’da ZnO:Co filmlerine ait deneysel ve teorik Ψ spektrumları ve MSE değerleri verilmektedir. Şekil 4.9’da görüldüğü gibi, deneysel ve teorik veriler arasında az da olsa sapmalar olmasına rağmen, MSE değerlerinin küçük olduğu dikkat çekmektedir. Bu sapmaların oluşmasındaki en temel etken ZnO:Co filmlerinin yüzey özellikleridir. Daha önce de bahsedildiği gibi, SE tekniğinde alınan ölçümler gelen ışığın filmin yüzeyinden yansımaları sonucu elde edilmektedir. Filmlerin yüzeyindeki pürüzlülük, yüzeyin homojen olmaması, üretim tekniğine bağlı olarak filmlerin aynı yüzey özelliklerine sahip olarak üretilmemesi ve tane sınırları yansıma olayını etkileyen en önemli faktörlerdir. Ayrıca taban olarak kullanılan camlardan gelen yansımaların da deneysel sonuçları etkileyebileceğini söyleyebiliriz.

Her bir film için SE ölçümleri sonucunda belirlenen kalınlık değerleri (d) ile Cauch-Urbach model parametreleri Çizelge 4.4’te verilmektedir. Çizelge 4.4 incelendiğinde, katkısız Z0 filminin kalınlığının Co katkı elementinin yapıya girmesi ile birlikte arttığı görülmektedir. Bu durumun Zn elementinin buharlaşma sıcaklığı ile ilgili olduğunu ve Co elementinin etkisi ile ZnO filmlerinin büyüme hızının artmasından kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Co elementinin Zn elementine göre yüksek buharlaşma sıcaklığı, çöktürme işlemi esnasında daha az damlacığın buharlaşmasına ve böylece çöken katı filmin daha kalın oluşmasına neden olabilir.



Şekil 4.9. ZnO:Co filmlerinin deneysel ve teorik Ψ spektrumları.

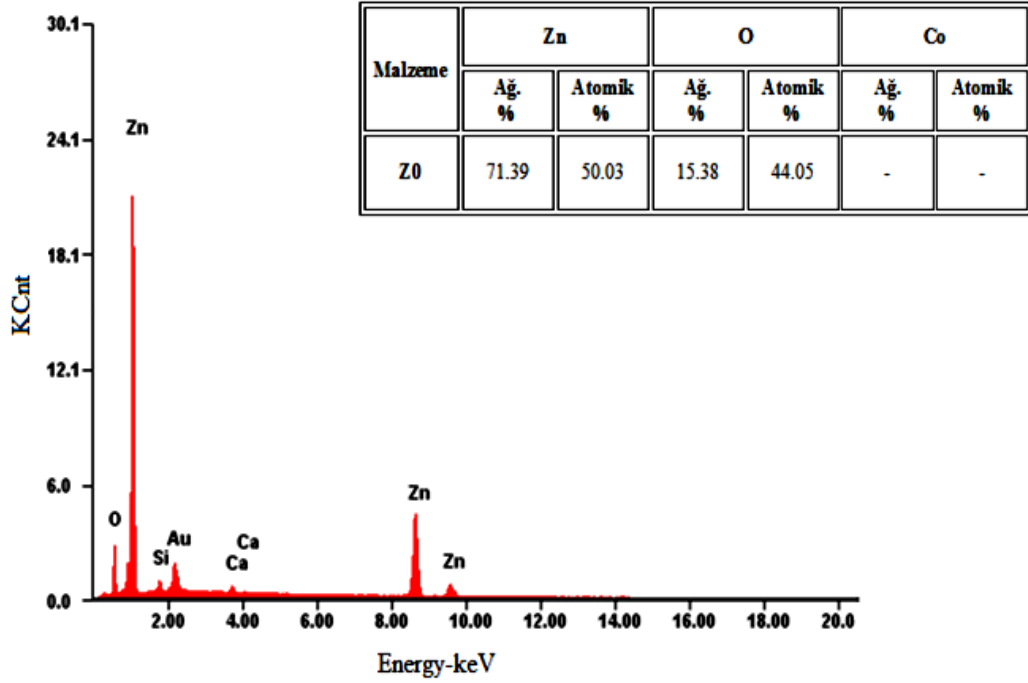
Çizelge 4.4. ZnO:Co filmlerinin kalınlıkları (d) ve modelleme parametreleri.

Film	d (nm)	A_n	B_n (nm) ²	C_n (nm) ⁴	A_k	B_k (eV) ⁻¹	MSE
Z0	192	2,02	5,60	4,15	0,01	1,5	0,32
Z1	313	1,26	0,97	0,89	0,08	0,60	0,16
Z2	345	1,46	0,34	0,49	0,007	0,23	0,12
Z3	281	1,74	1,18	1,10	0,003	2,50	0,10

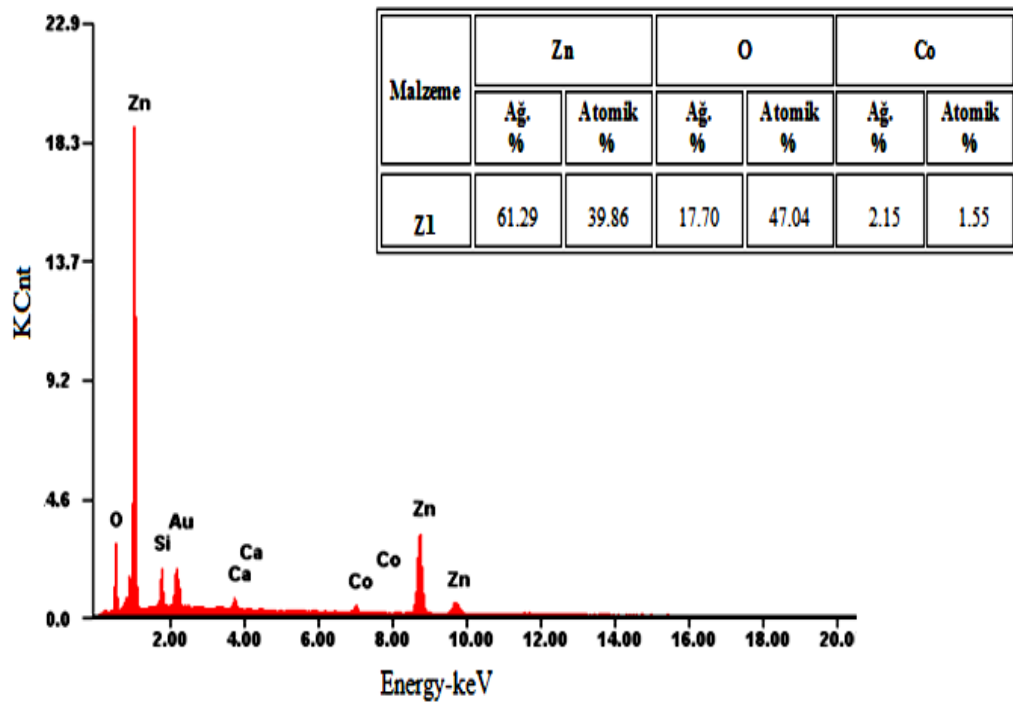
ZnO:Co filmlerinin elemental analizleri EDS cihazı kullanılarak incelenmiştir. ZnO:Co filmlerine ait EDS spektrumları ile Zn, O ve Co elementlerinin ağırlık ve atomik yüzdeleri Şekil 4.10- 4.13'te verilmektedir. ZnO:Co filmlerinin EDS spektrumları incelendiğinde, beklenildiği gibi Zn, O ve Co elementlerinin üretilen katı filmlerde mevcut olduğu, ancak Co elementinin beklenilenden düşük oranlarda yapıya girdiği belirlenmiştir.

Bilindiği gibi n-tipi saydam iletken oksit ZnO filmlerinde genellikle Zn fazlalığı ve O eksikliği olması beklenir. Ancak ZnO:Co filmleri için atomik yüzde değerleri incelendiğinde, bu durum nispeten katkısız Z0 filmlerinde görülmesine rağmen, Co elementinin yapıya girmesi ile birlikte O fazlalığına sahip filmlerin (Z2 filmleri hariç) oluştuğu saptanmıştır. Özellikle % 9 Co katkılı Z2 filminin hemen hemen stokiometrik olarak elde edildiği dikkat çekmektedir. % 6 ve % 12 hacimsel oranlarda Co ilavesi ile Zn eksikliği ve O fazlalığının oluşması, Co elementinin akseptör etkisi yaratacağı fikrini akla getirmektedir.

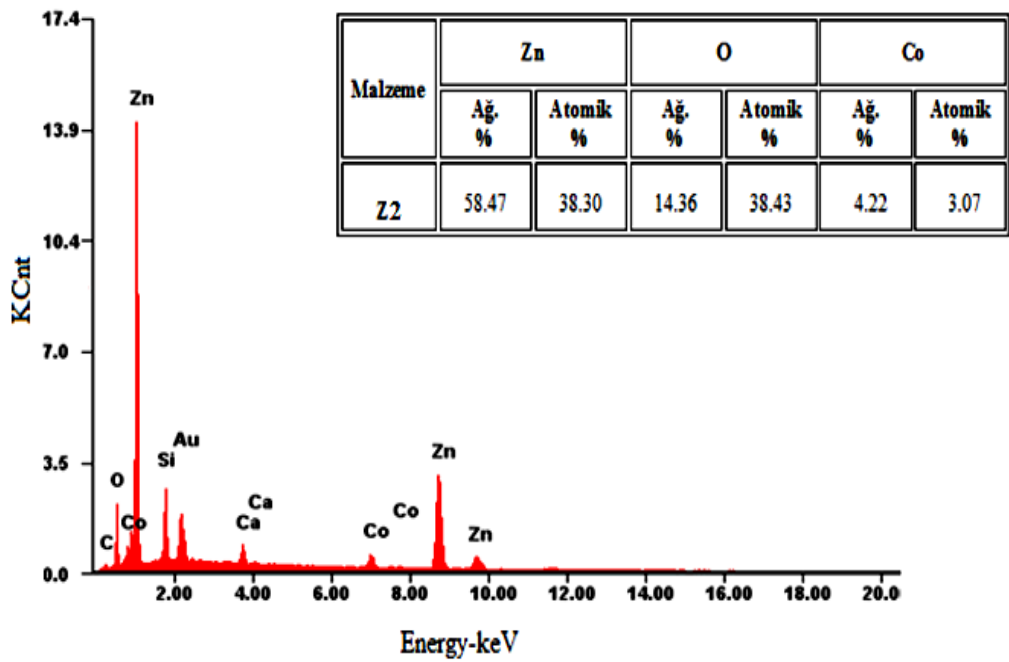
Ayrıca ZnO:Co filmlerinin EDS spektrumlarında Zn, O ve Co elementlerinin yanı sıra C, Ca, Si ve Au gibi elementlerin de varlığı dikkat çekmektedir. Buradaki Ca ve Si elementlerinin taban olarak kullanılan camdan, C elementinin Zn kaynağı olarak kullanılan $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ çözeltisinden ya da çevreden ve Au elementinin ise FESEM ölçümleri öncesinde filmlerin yüzeyine kaplanan altın elementinden kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz.



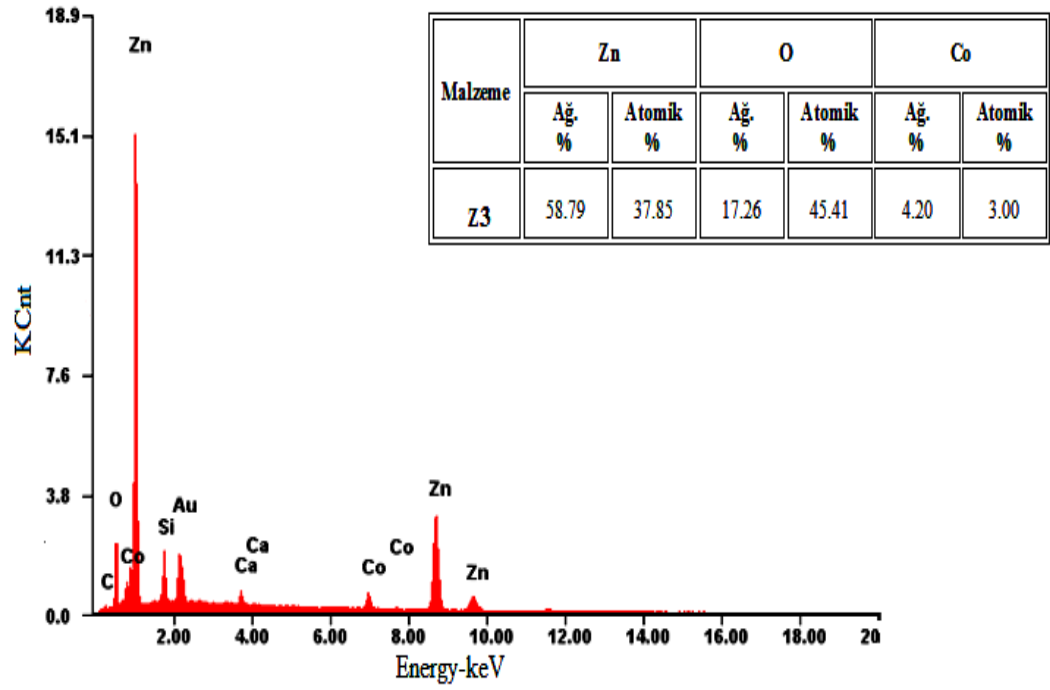
Şekil 4.10. Z0 filminin EDS spektrumu.



Şekil 4.11. Z1 filminin EDS spektrumu.



Şekil 4.12. Z2 filminin EDS spektrumu.



Şekil 4.13. Z3 filminin EDS spektrumu.

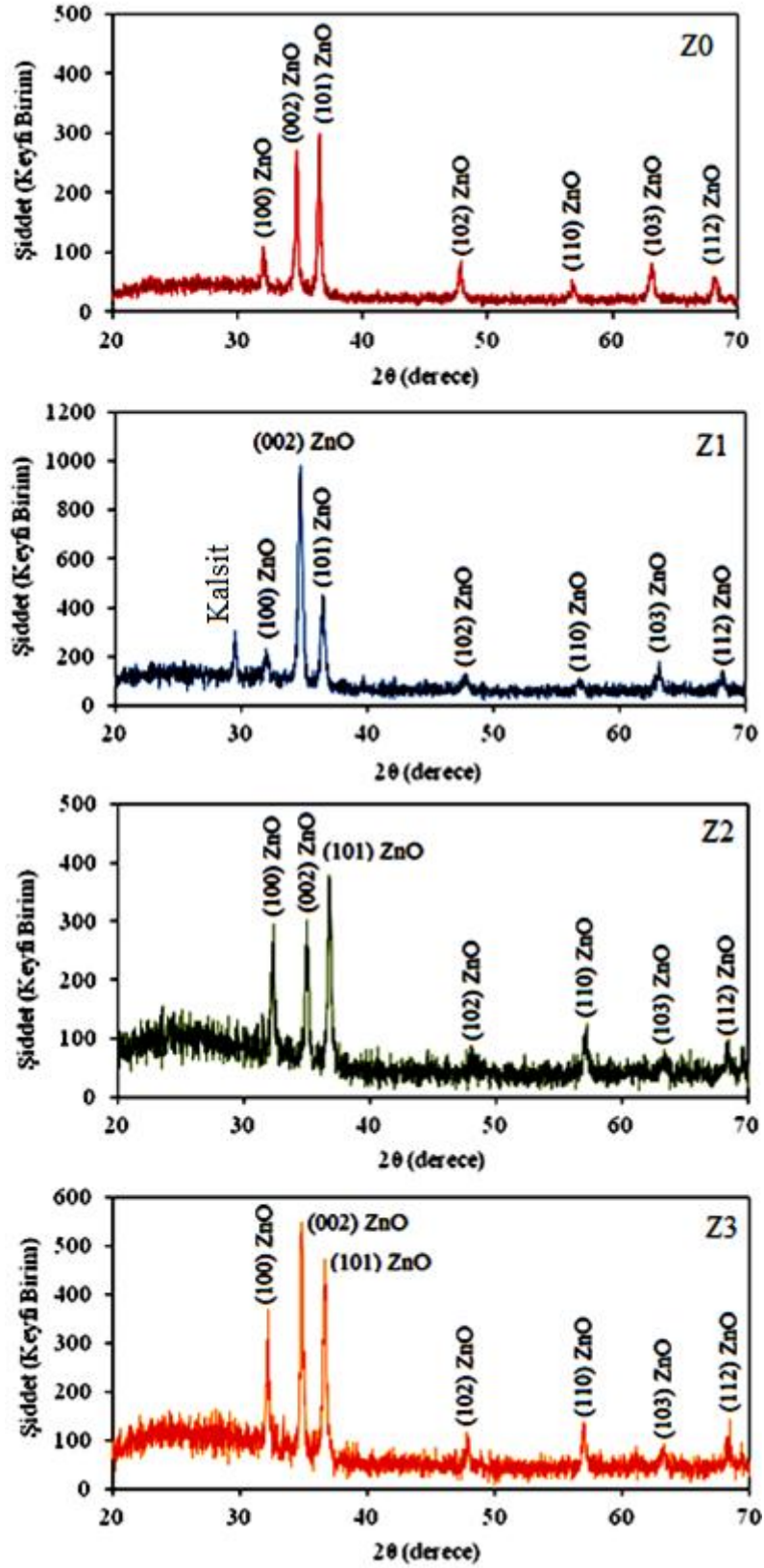
5. ZnO:Co FİLMLERİNİN KARAKTERİZASYONU

5.1. Giriş

Yarıiletken filmlerin teknolojik uygulamalarda kullanım potansiyellerini araştırmak için, sahip oldukları fiziksel özelliklerinin bilinmesi gerekir. Bu bölümde UKP tekniği ile üretilen katkısız ve Co katkılı ZnO filmlerinin yapısal, optiksel, yüzeysel ve elektriksel özellikleri uygun analiz teknikleri kullanılarak ayrıntılı bir şekilde incelenmiş ve Co katkı elementinin etkisi araştırılmıştır.

5.2. ZnO:Co Filmlerinin Yapısal Özellikleri

ZnO:Co filmlerinin 1,5406 Å dalgaboylu CuK_α X-ışını kullanılarak toz metodu ile $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ açıları arasında alınan XRD desenleri Şekil 5.1'de verilmektedir. Tüm desenlerde gözlenen farklı şiddet ve genişliklere sahip pikler, ZnO:Co filmlerinin polikristal yapıda oluştuğunun bir göstergesidir. Katkısız ZO filminin XRD desenine göre kristalleşme seviyesinin iyi olduğu söylenebilir. Ancak yapıya Co elementinin girmesi ile birlikte pik şiddetlerindeki artış dikkat çekmektedir. Özellikle Z1 filminin XRD deseninde pik şiddetlerindeki artışın belirgin olduğu, ancak % 9 ve % 12 Co katkı oranlarının % 6 katkı oranı kadar filmlerin kristalleşme seviyelerini iyileştirmediği göze çarpmaktadır. Buradan % 6 Co katkı oranının ZnO filmlerinin kristalleşme seviyesi üzerinde en olumlu etkiyi yarattığı ve çözülebilirlik limit (solubilty limit) değeri olduğu sonucuna varılmıştır. % 6 katkı oranının üzerindeki katkıları için yapıya giren Co^{+2} iyonlarının Zn^{+2} iyonları ile yer değiştirmelerinin yanında, kusur oluşumuna da yol açarak kristal yapıyı bozduğunu ve çözülebilirlik limitinden uzaklaştığını düşünmekteyiz.



Şekil 5.1 ZnO:Co filmlerinin XRD kırınım desenleri.

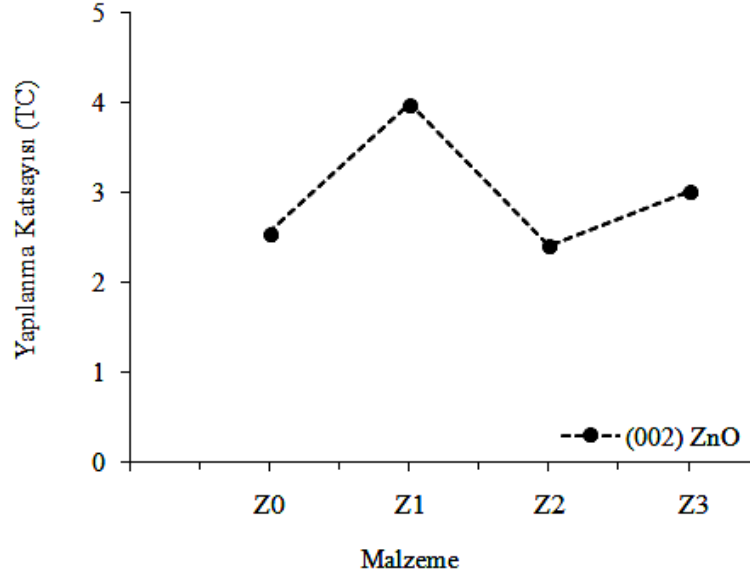
ZnO:Co filmlerinin XRD desenlerinde gözlenen piklere ait kırınım açıları (2θ), düzlemler arası uzaklıkları (d), şiddet oranları, miller indisleri (hkl) ve kristal sistemleri Çizelge 5.1’de verilmektedir. Çizelge 5.1 ve Şekil 5.1 incelendiğinde, ZnO:Co filmlerinin hekzagonal wurtzite ZnO fazında oluştuğu ve Co elementine veya oksitlerine ait herhangi bir fazın var olmadığı belirlenmiştir. Ancak Çizelge 5.1’de görülen 2θ ve d değerlerindeki kaymalar Co katkı elementinin etkisini açıkça göstermektedir. Ayrıca % 6 Co katkılı Z1 filmine ait desende gözlenen kalsit piki XRD cihazında kullanılan kalsit numune tutucusundan kaynaklanmaktadır.

Şekil 5.1’de verilen ZnO:Co filmlerinin XRD desenlerine bakıldığında; (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (112) karakteristik ZnO düzlemlerinden olan yansımalara ait toplam yedi adet pik görülmektedir. Z0 filmi için belirtilen yansımalarından en şiddetli olanları (002) ve (101) düzlemlerinden olan yansımalarlardır. Buradan yola çıkarak Z0 filminin belirtilen yönlerde baskın büyüme gösterdiğini düşünmekteyiz. Ancak, yapıya Co elementinin girmesi ile birlikte yansımaların olduğu karakteristik düzlemler değişmemesine rağmen; özellikle (100), (002) ve (101) düzlemlerinden olan yansımalara ait piklerin şiddetlerindeki değişim Co elementinin filmlerin büyüme yönlerini değiştirdiğinin bir göstergesidir. Bu yüzden ZnO:Co filmlerinin tercihli yönelimlerini araştırmak amacı ile XRD desenleri üzerinde görülen her bir pik için TC yapılanma katsayıları hesaplanmıştır ve değerler Çizelge 5.1’de verilmektedir. ZnO:Co filmlerinin yapılanma katsayısı değerleri incelendiğinde, karakteristik ZnO pikleri için değerlerin birden küçük ya da büyük olduğu görülmektedir. Bu değerler yapısal özellikler hakkında bazı önemli bilgilere ulaşılmasını sağlar: (i) TC değeri birden büyük olan tek bir pikin varlığı, üretilen filmin tercihli bir büyüme yönünün olduğunu gösterir. ZnO:Co filmleri için bu durum değerlendirildiğinde, sadece Z1 filminde yapılanma katsayısı değeri birden büyük olan tek bir pikin bulunduğu dikkat çekmektedir. Buna göre Z1 filminin (002) yönünde bir büyüme ve tercihli yönelim sergilediğini söyleyebiliriz. (ii) XRD desenlerinde gözlenen tüm (hkl) düzlemleri için $TC \approx 1$ ise, filmler rastgele yönelimlere sahiptir. ZnO:Co filmlerinde her bir pik için hesaplanan TC değerlerinin yaklaşık bir olmaması, tüm filmlerin belirli büyüme yönlerine sahip olduklarının bir göstergesidir. (iii) Birden

büyük olan TC değerleri verilen (hkl) yönlerinde tanelerin çokluğunu gösterir. Katkısız, % 9 ve % 12 Co katkılı Z2 ve Z3 filmlerinde yapılanma katsayısı değerleri birden büyük olan piklerin varlığı, bu filmlerde tercihli yönelimden ziyade baskın büyüme yönlerinin olduğunu göstermektedir. Z0 filminin (002), (101) ve (102); Z2 ve Z3 filmlerinin ise (100), (002) ve (101) ZnO yönlerinde baskın büyüme yönelimlerine sahip olduklarını ve belirtilen yönlerde tanelerin çok olduğunu söyleyebiliriz. (iv) $0 < TC(hkl) < 1$ değerleri verilen doğrultuda yönelmiş tanelerin az olduğunu gösterir. Tüm ZnO:Co filmleri için yukarıda belirtilen tercihli ve baskın büyüme yönlerinin dışında diğer pikler için hesaplanan TC değerleri birden küçük olduğu için, bu yönlerde tanelerin az olduğu söylenebilir (Köse, et al., 2008). Yapılanma katsayısı değerlerinin incelenmesi sonucunda, Co katkı elementinin filmlerin büyüme yönünde etkin bir rol oynadığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca ZnO:Co filmlerinde, hekzagonal wurtzite yapıdaki ZnO filminin karakteristik piki olan (002) piki için hesaplanan yapılanma katsayısı değerlerine ait grafik Şekil 5.2'de verilmektedir. Şekil 5.2 incelendiğinde, Co elementinin yapıya girmesi ile birlikte (002) ZnO pikinin baskınlığını koruduğu, ancak % 6 Co katkı oranında üretilen Z1 filmi için belirtilen yönde büyüyen tanelerin daha fazla olduğunu söyleyebiliriz.

Çizelge 5.1. ZnO:Co filmlerinin XRD desenlerinden elde edilen veriler ve TC değerleri.

Malzeme	2θ (°)	d (Å)	I/I_0		(hkl)	Kristal Sistemi	TC
			ASTM	Ölçülen			
Z0	32,10	2,786	57	24	(100)	ZnO- Hek	0,52
	34,72	2,581	44	91,1	(002)	ZnO- Hek	2,56
	36,54	2,457	100	100	(101)	ZnO- Hek	1,24
	47,82	1,900	23	21,3	(102)	ZnO- Hek	1,14
	57,80	1,619	32	9,7	(110)	ZnO- Hek	0,37
	62,79	1,478	29	7,9	(103)	ZnO- Hek	0,33
	68,12	1,375	23	15,3	(112)	ZnO- Hek	0,81
Z1	31,94	2,799	57	11,1	(100)	ZnO- Hek	0,33
	34,64	2,587	44	100	(002)	ZnO- Hek	3,99
	36,45	2,462	100	39,2	(101)	ZnO- Hek	0,68
	47,84	1,899	23	7,5	(102)	ZnO- Hek	0,56
	56,83	1,618	32	5,1	(110)	ZnO- Hek	0,26
	63,06	1,473	29	9,5	(103)	ZnO- Hek	0,56
	68,08	1,376	23	7,4	(112)	ZnO- Hek	0,56
Z2	32,30	2,769	57	58,5	(100)	ZnO- Hek	1,67
	34,96	2,564	44	65,2	(002)	ZnO- Hek	2,42
	36,80	2,444	100	100	(101)	ZnO- Hek	1,64
	48,28	1,883	23	5,4	(102)	ZnO- Hek	0,37
	57,30	1,606	32	7,5	(110)	ZnO- Hek	0,37
	63,84	1,456	29	3,7	(103)	ZnO- Hek	0,19
	69,12	1,35	23	4,3	(112)	ZnO- Hek	0,10
Z3	32,18	2,779	57	46,1	(100)	ZnO- Hek	1,08
	34,85	2,571	44	100	(002)	ZnO- Hek	3,02
	36,67	2,448	100	79,6	(101)	ZnO- Hek	1,05
	47,95	1,895	23	11,6	(102)	ZnO- Hek	0,67
	56,94	1,615	32	16,8	(110)	ZnO- Hek	0,69
	63,06	1,473	29	7	(103)	ZnO- Hek	0,31
	66,62	1,402	4	2,4	(200)	ZnO- Hek	0,79
	68,20	1,373	23	6,1	(112)	ZnO- Hek	0,34



Şekil 5.2 ZnO:Co filmlerinin yapılanma katsayıları.

Üretilen hekzagonal yapıdaki ZnO:Co filmlerinin örgü sabitleri,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.1)$$

olarak verilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır ve ASTM kartlarında verilen değerler ile kıyaslanmıştır (Cullity, 1978). Çizelge 5.2' de verilen değerler incelendiğinde, örgü sabitlerinin ve c/a oranlarının birbirleri ile uyum içinde oldukları söylenebilir.

Çizelge 5.2 ZnO:Co filmlerinin örgü sabitleri.

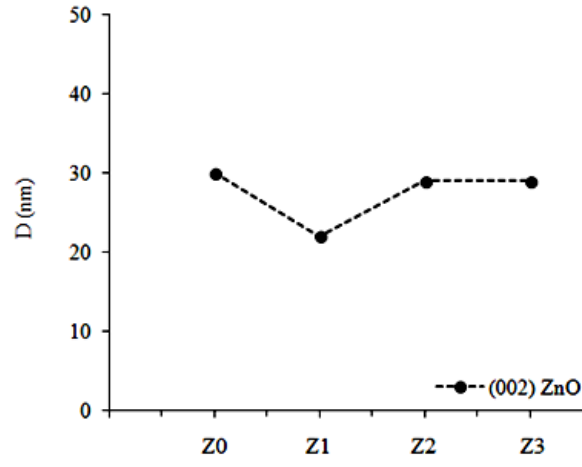
Malzeme	HESAPLANAN DEĞERLER			ASTM KART DEĞERLERİ (ASTM Kart No: 00-036-1451)		
	a (Å)	c (Å)	c/a	a (Å)	c (Å)	c/a
Z0	3,2171	5,1639	1,6068	3,2498	5,2066	1,6021
Z1	3,2328	5,1748	1,6007	3,2498	5,2066	1,6021
Z2	3,1977	5,1288	1,6039	3,2498	5,2066	1,6021
Z3	3,2092	5,1432	1,6026	3,2498	5,2066	1,6021

ZnO:Co filmlerinin yapısal özellikleri hakkında ayrıntılı bilgi elde edebilmek ve kusurların etkisini görebilmek için XRD desenlerinden elde edilen veriler kullanılarak hesaplanan tane boyutu (D), dislokasyon yoğunluğu (δ) ve makro gerilme ($\langle e \rangle$) değerleri Çizelge 5.3'te verilmektedir. Ayrıca ZnO:Co filmlerinin (002) karakteristik ZnO piki için hesaplanan tane boyutu, buna bağlı olarak değişen dislokasyon yoğunluğu ve makro gerilme değerlerinin grafiksel değişimleri de Şekil 5.3'te verilmektedir. Şekil 5.3 (a) incelendiğinde, Z0, Z2 ve Z3 filmlerinin tane boyutu değerlerinin hemen hemen aynı olduğu, ancak % 6 Co katkı oranında üretilen Z1 filminde tane boyutu değerinin azaldığı dikkat çekmektedir. Tane boyutunun küçülmesi yüzeysel kusur olarak davranan tane sınırlarının artması anlamına gelir. Ayrıca Şekil 5.3 (b)'de verilen dislokasyon yoğunlukları incelendiğinde, değerlerin küçük ve aynı mertebede (10^{-3}) olduğu görülmektedir. Küçük dislokasyon yoğunluğu değerleri filmlerin kristalleşme seviyesinin iyi olduğunu göstermektedir. Z1 filminin tane boyutundaki azalma ve buna bağlı olarak dislokasyon yoğunluğundaki artışın, yapıya giren Co atomlarının kararsız oksijenler ile bağ yapmasından ya da tane sınırlarına ara durum Co atomu olarak yerleşmesinden kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Malzemelerde meydana gelen deformasyonları belirlemek için hesaplanan makro gerilme değerlerinin grafiksel değişimini veren Şekil 5.3 (c) incelendiğinde ise, Co katkı

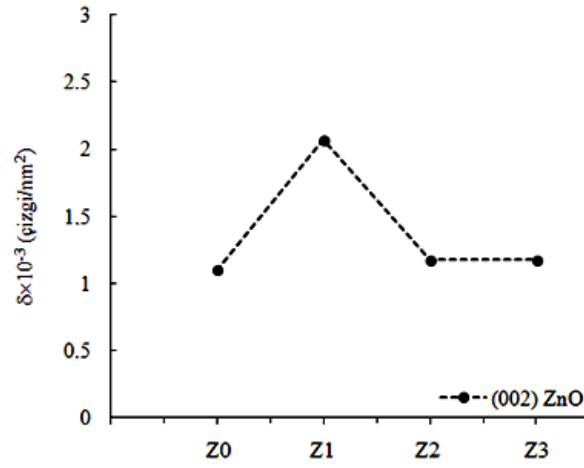
oranına bağı olarak makro gerilme değerlerinde düzenli bir değişimin olmadığı görülmektedir. Bu gerilmeler, filmlerin oluşumu esnasında meydana gelen reaksiyonlar sonucu kristal yapıda oluşan kusurlardan, kullanılan cam tabanın amorf yapıda olmasından ya da ara durum oksijen veya Co atomlarından kaynaklanabilir. Ayrıca Çizelge 5.3' te makro gerilme değerlerinin negatif olduğu da dikkat çekmektedir. Negatif makro gerilme değerleri sıkışmış örgü düzlemlerinin varlığına işaretir (Askeland, 1998).

Çizelge 5.3 ZnO:Co filmlerinin yarı pik genişliği, tane boyutu, dislokasyon yoğunluğu ve makro gerilme değerleri.

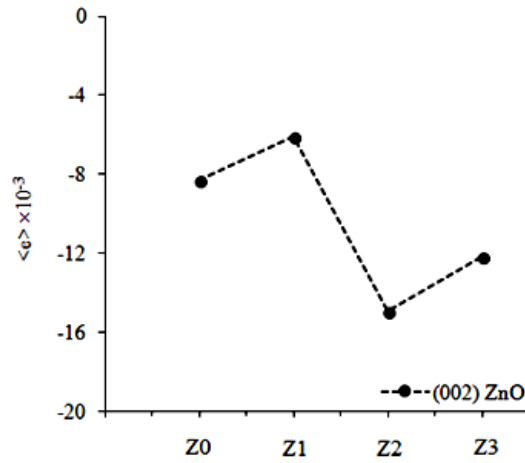
Malzeme	Büyüme Yönü	$\beta \times 10^{-3}$ (radyan)	D (nm)	δ (çizgi/nm ²)	$\langle e \rangle \times 10^{-3}$
Z0	(002)-ZnO	4,88	30	$1,11 \times 10^{-3}$	-8,33
	(101)-ZnO	5,04	29	$1,18 \times 10^{-3}$	-7,59
	(102)-ZnO	6,85	22	$2,07 \times 10^{-3}$	-5,54
Z1	(002)-ZnO	6,51	22	$2,07 \times 10^{-3}$	-6,10
Z2	(002)-ZnO	4,97	29	$1,18 \times 10^{-3}$	-14,94
	(101)-ZnO	6,82	25	$1,60 \times 10^{-3}$	-14,33
Z3	(002)-ZnO	4,99	29	$1,18 \times 10^{-3}$	-12,17
	(100)-ZnO	5,53	26	$1,47 \times 10^{-3}$	-12,43
	(101)-ZnO	5,75	33	$0,92 \times 10^{-3}$	-11,22



(a)



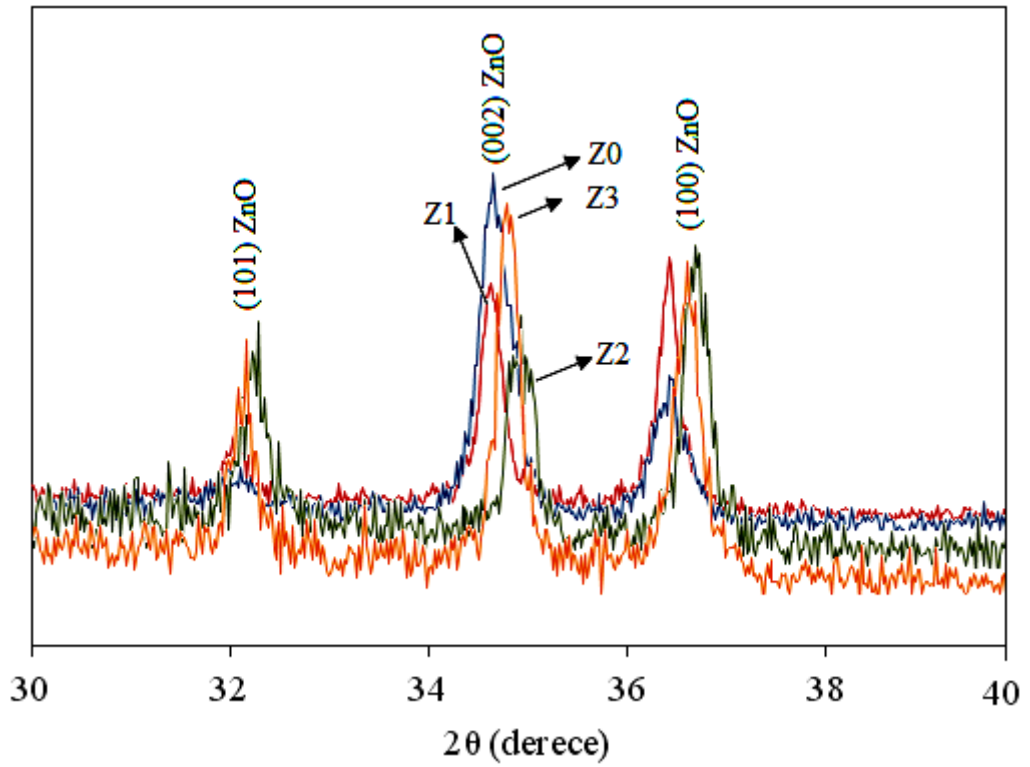
(b)



(c)

Şekil 5.3 ZnO:Co filmlerinin (a) tane boyutu, (b) dislokasyon yoğunluğu ve (c) makro gerilme değerlerinin grafiksel değişimi.

Şekil 5.4'te ZnO:Co filmlerine ait XRD kırınım desenlerindeki 2θ değerlerinde oluşan kaymalar verilmektedir. Zn^{+2} iyonunun iyonik yarıçapının ($0,6\text{\AA}$) Co^{+2} iyonunun iyonik yarıçapından ($0,58\text{\AA}$) nispeten büyük olmasından dolayı, bu kaymalar kristal yapıda Co^{+2} iyonlarının tetrahedral konumda yerleştiklerinin bir göstergesidir. Bu sonuca dayanarak, Co^{+2} iyonlarının wurtzite ZnO yapısını değiştirmeden Zn^{+2} iyonlarının yerine geçtiği söylenir (Liu, 2006).



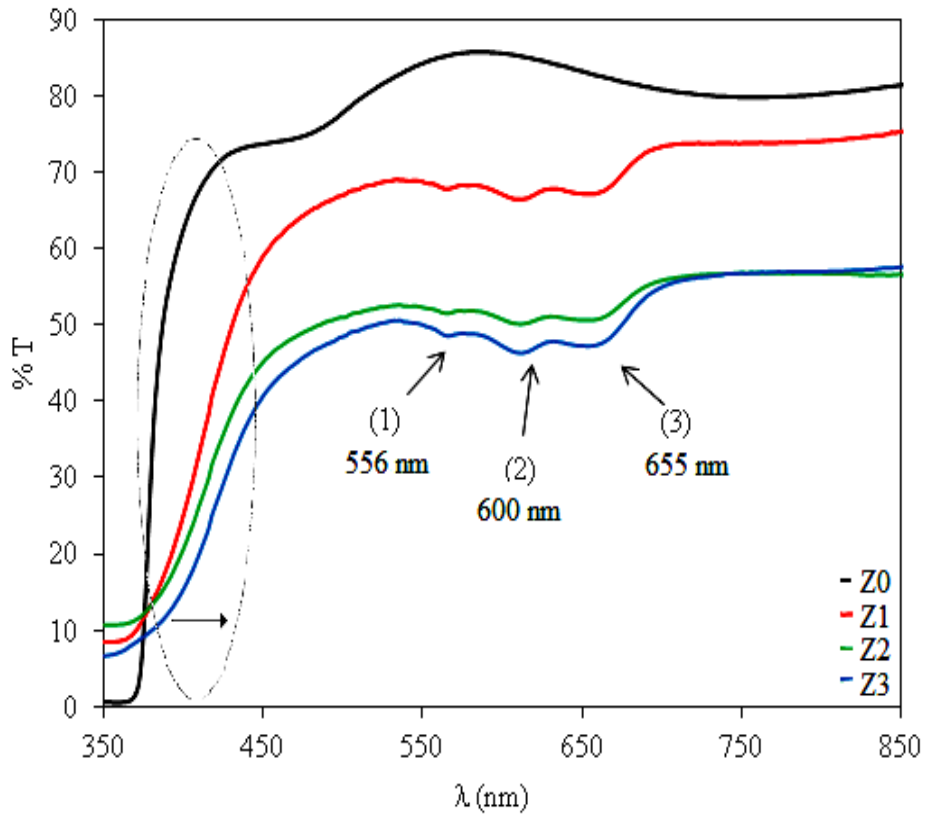
Şekil 5.4. ZnO:Co filmlerine ait kırınım desenlerindeki kayma

5.3. ZnO:Co Filmlerinin Optik Özellikleri

ZnO:Co filmlerinin geçirgenlik spektrumları Şekil 5.5'te verilmektedir. Şekil 5.5 incelendiğinde, ZnO filminin geçirgenliklerinin yüksek olduğu ve yapıya Co elementinin girmesi ile birlikte artan Co katkı oranına göre geçirgenlik değerlerinde belirgin bir azalma olduğu dikkat çekmektedir. Co katkısı ile filmlerin kalınlıklarının artması, malzemelerden geçen ışığın şiddetini azaltır ve optik yoğunluk değerlerinin artmasına neden olur. Bu durum Co katkılı filmlerin geçirgenlik değerlerinin azalmasının bir sebebi olabilir. Ayrıca ZnO:Co filmlerinin geçirgenlik değerlerindeki değişimin, filmlerin iç kısımlarındaki ve/veya yüzeylerindeki saçılma yoluyla oluşan kayıplardan da kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Bölüm 5.4'te verilen AKM görüntülerinden de anlaşılacağı gibi, Co katkılı filmlerde yüzeyde yığılma şeklindeki oluşumların ve büyük taneli yapılanmanın baskın olması film yüzeylerinde yansıma veya saçılma yoluyla kayıplara sebep olabilir. Ayrıca katkılama ile oluşan kristal kusurları tarafından fotonun saçılmasındaki artış geçirgenlik değerlerinde azalma etkisi yaratabilir (Vimalkumara, et. al., 2011).

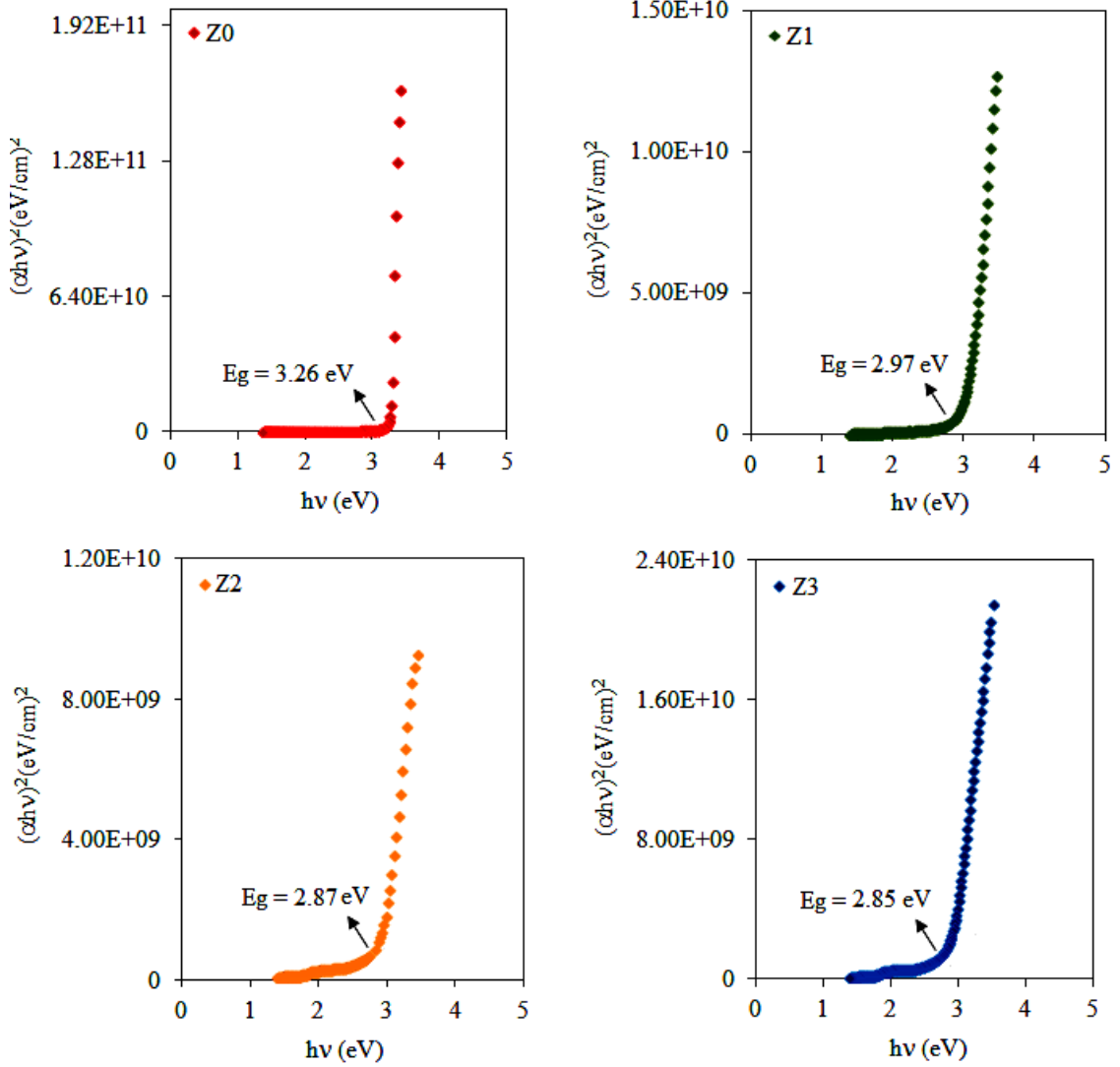
Şekil 5.5'te verilen geçirgenlik spektrumlarında dikkat çeken diğer bir durum, ZnO filmi için uzun dalgalarda geçirgenlik değerlerinde gözlenen dalgalanmalardır. Bu dalgalanmaların film-hava ve/veya film-taban ara yüzeylerinde gerçekleşen çoklu yansımalarından kaynaklanabileceğini söyleyebiliriz (Liu, 2006). Ancak yapıya Co elementinin girmesi ile birlikte geçirgenlik değerlerinde dalgalanma şeklindeki değişimlerden ziyade; 655 nm, 600 nm ve 556 nm dalgalı değerlerinde üç adet karakteristik soğurma kenarı dikkat çekmektedir. Literatüre göre bu soğurma kenarları, tetrahedral konumdaki Co^{+2} iyonlarının d-d geçişleri ile ilişkilidir ve bu geçişler sırası ile ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^2\text{E}({}^2\text{G})$, ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^2\text{T}_1({}^4\text{P})$, ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^2\text{A}_1({}^4\text{G})$ şeklinde verilir. Bu piklerin varlığı Co^{+2} iyonlarının Zn^{+2} iyon sitelerini işgal ettiğinin bir göstergesidir. Ayrıca Co katkısı ile ZnO filmlerinin renklenmesi ve koyu yeşile doğru kayması da bu durumu desteklemektedir (Xu, et.al., 2008; Belgazi, et.al.,2009; Zhuliang, 2008).

Şekil 5.5'te verilen ZnO:Co filmlerinin geçirgenlik spektrumlarında uzun dalgaboylarından kısa dalgaboylarına gidildikçe geçirgenlik değerlerinde keskin azalışın olduğu bölgeler filmlerin temel soğurma bölgeleridir. Katkısız Z0 filminin temel soğurma kenarının oldukça keskin olduğu, ancak yapıya Co elementinin girmesi ile birlikte soğurma kenarlarının yayvanlaştığı ve Co katkı miktarı arttıkça değişimin belirginleştiği görülmektedir. Bu durum, Co elementinin etkisi ile ZnO filmlerinin bant kenarlarının bozulduğunun ve bant sarkmalarının oluştuğunun bir göstergesidir. Bant sarkmalarının Co_{Zn} ve Zn boşluğu gibi noktasal kusurların varlığından kaynaklandığını söyleyebiliriz (Choi and Kim, 2007). Ayrıca geçirgenlik spektrumlarında açıkça görüldüğü gibi, Co katkılı filmlerde soğurma kenarları uzun dalga boylarına doğru belirgin bir kayma göstermiştir. Bu durum, Co katkısı ile yasak enerji aralığı değerlerinin azalarak kırmızıya doğru kayacağına bir göstergesidir.



Şekil 5.5. ZnO:Co filmlerinin optik geçirgenlik spektrumları.

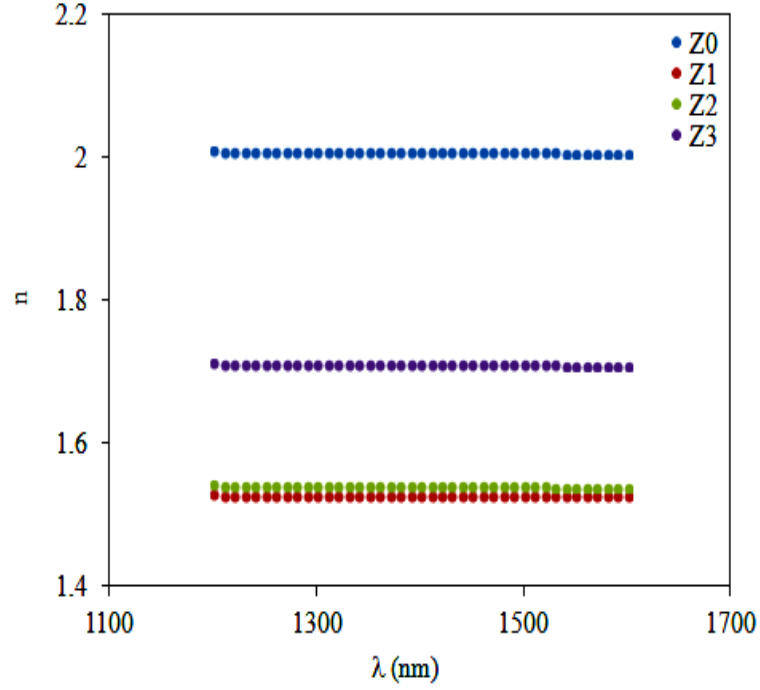
ZnO:Co filmleri için $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri çizilerek, optik metot ile bant aralığı değerleri hesaplanmıştır. Şekil 5.6' da verilen $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiklerinden tüm filmlerin direkt bant yapısına sahip oldukları belirlenmiştir ve bu durum teknolojik uygulamalarda arzu edilen bir özelliktir. Bu grafiklerin lineer kısımlarının doğrultularının $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2 = 0$ da kestiği noktaların enerji değerlerinden; Z0, Z1, Z2 ve Z3 filmlerinin yasak enerji aralıkları sırası ile 3,26 eV, 2,97 eV, 2,87 eV ve 2,85 eV olarak bulunmuştur. Buradan yapıya Co elementinin girmesi ile birlikte soğurma kenarlarında kırmızıya kayma olduğu ve yasak enerji aralığı değerlerinin azaldığı saptanmıştır. Literatürde yasak enerji aralığında gözlenen bu değişimin, ZnO'in bant elektronları ile lokalize olmuş Co^{+2} iyonlarının d orbitalindeki elektronları arasındaki sp-d değiş tokuş etkileşiminden kaynaklanabileceği vurgulanmıştır (Belgazi, et. al., 2009). Ayrıca daha önce de belirtildiği gibi Co_{Zn} ve Zn boşluğu gibi noktasal kusurların yüksek deformasyon yaratması, bant kenarlarını bozması ve bant sarkmalarının oluşması da yasak enerji aralığı değerlerinin azalmasına sebep olabilir. Günümüzde teknolojik uygulamalarda kullanılacak olan yarıiletken filmlerde katkı elementinin kristal yapıda ve optik bant genişliğinde değişiklik meydana getirmesi önemli hale gelmiştir ve ZnO:Co filmlerinin yasak enerji aralığı değerlerindeki bu değişim özellikle fotokatalizör uygulamaları için istenen bir durumdur.



Şekil 5.6. ZnO:Co filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri.

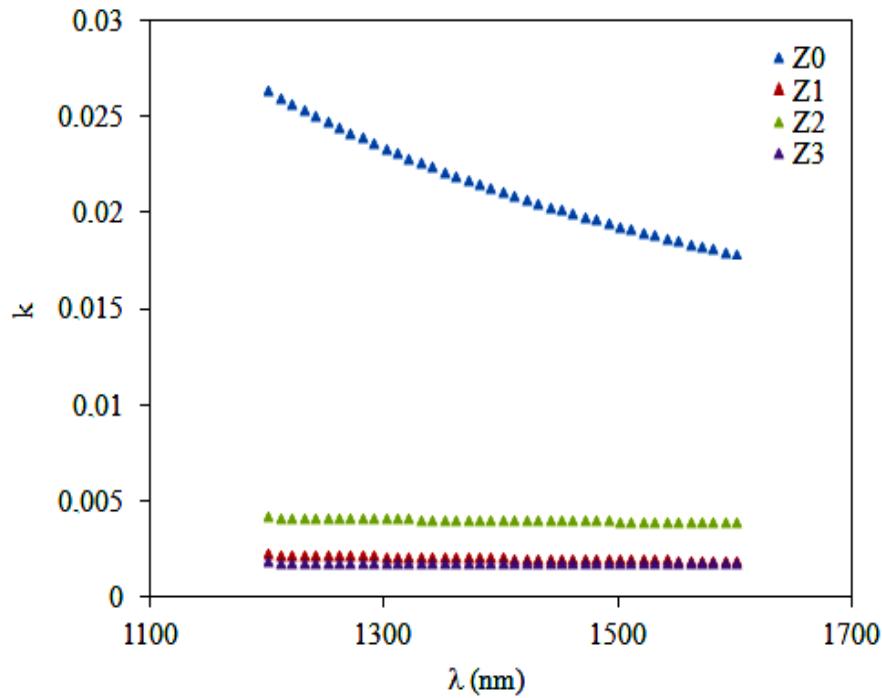
ZnO:Co filmlerinin kırılma indisi (n) ve sönüm katsayısı (k) spektrumları spektroskopik elipsometri tekniği kullanılarak belirlenmiştir. ZnO:Co filmlerinin kırılma indisi spektrumları Şekil 5.7’de verilmektedir. Kırılma indisi spektrumlarından, uzun dalgaboylarında çalışıldığı için, filmlerin kırılma indisi değerlerinin artan dalgaboyu ile hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir. Ayrıca Şekil 5.7 incelendiğinde, ZnO filmlerinin kırılma indisi değerlerinin Co elementinin yapıya girmesi ile birlikte azaldığı dikkat çekmektedir. Co katkılı ZnO filmlerinde tanelerin paketlenme yoğunluğunun azalması ya da Co elementinin elektronların kutuplanma kabiliyetini düşürmesi kırılma indisi değerlerinin azalmasına neden olabilir. Ayrıca

incelenecek optik malzemeye gelen ve yansıyan ışınların şiddetleri ışığın geldiği ve girdiği ortam arasındaki kırılma indisi farkına bağlıdır. Co elementinin kırılma indisi farkını azalttığını ve böylece kırılma indisi değerlerinin düştüğünü söyleyebiliriz.



Şekil 5.7. ZnO:Co filmlerinin kırılma indisi spektrumları.

Şekil 5.8' de verilen sönüm katsayısı spektrumları incelenerek, katkısız Z0 filminin sönüm katsayısı değerlerinin yüksek olduğu ve yapıya Co elementinin girmesiyle birlikte belirgin bir azalma olduğu belirlenmiştir. Z0 filmi için çalışılan dalgaboyu aralığında safsızlıklar ya da tuzaklar tarafından soğurma olayları yüksek sönüm katsayısı değerlerine sebep olabilir. Co katkılı ZnO filmlerinde sönüm katsayısı değerlerindeki azalmanın, bant aralığındaki tuzak dağılımlarının değişmesinden de kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Ayrıca sönüm katsayısı spektrumlarından Co katkılı filmlerde sönüm katsayısı değerleri hemen hemen sabitken, katkısız Z0 filminde artan dalga boyu ile azalması dikkat çekmektedir.

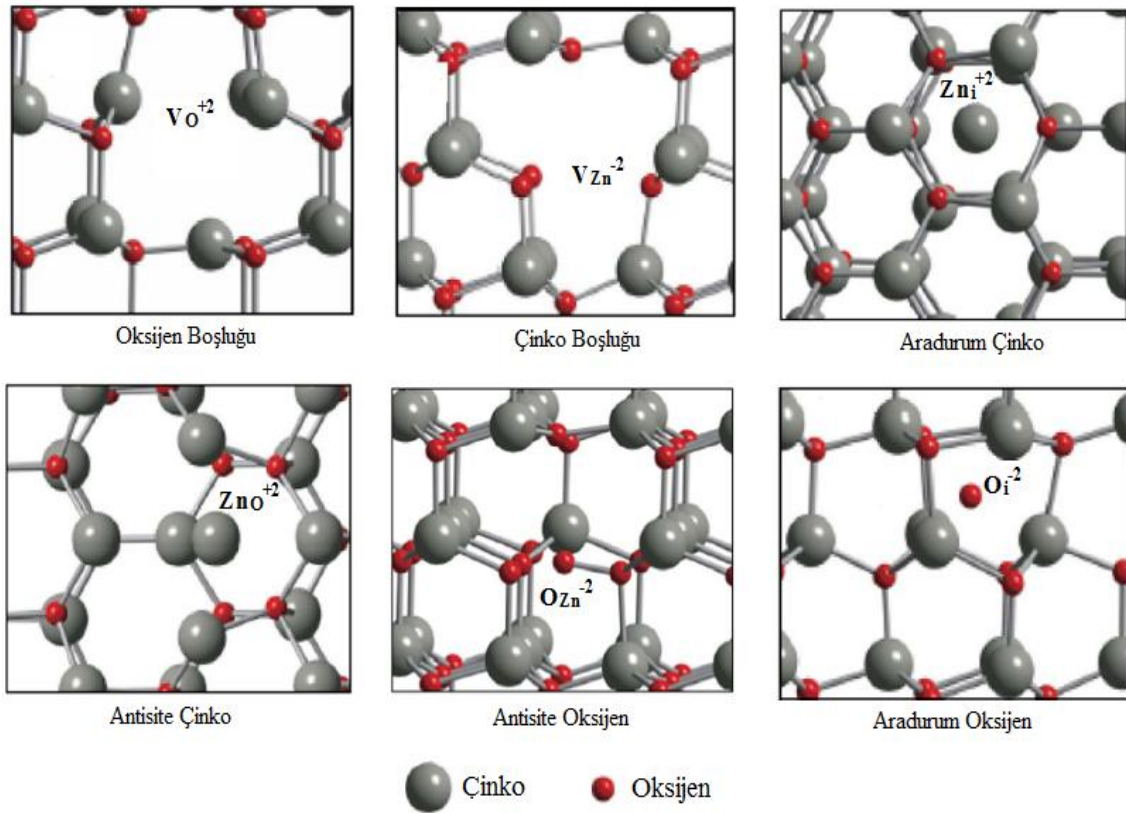


Şekil 5.8. ZnO:Co filmlerinin sönüm katsayısı spektrumları.

Son yıllarda ZnO filmlerinin potansiyel uygulamaları arasında lüminesans çok dikkat çekmektedir. ZnO filmlerinin iki çeşit emisyon sergilediği literatürden bilinmektedir. Birincisi ~380 nm dalgaboyunda gözlenen ultraviyole (UV) emisyonudur. Kristal kalitesine bağlı olarak gözlenen UV emisyonu “bant kenarı emisyonu” olarak da bilinir. Diğeri ise 450-730 nm dalgaboyu aralığında gözlenen “görünür derin seviye emisyonudur”. Görünür emisyonlar ZnO kristalinde çeşitli doğal kusurlara bağlı olarak ortaya çıkar (Lei, et.al, 2008; Elilaraasi, 2011, Janotti, 2006; Fazio, 2013).

Çeşitli tekniklerle üretilen ZnO filmlerinin çinko boşluğu (V_{Zn}), oksijen boşluğu (V_O), ara durum çinko (Zn_i), ara durum oksijen (O_i), çinkonun yerine geçen antisite oksijen (O_{Zn}) ve oksijenin yerine geçen antisite çinko (Zn_O) olmak üzere üretim esnasında oluşan farklı doğal kusurlarla çöktürülebileceği bilinmektedir (Janotti and Van de Walle, 2006; Fazio, 2013; Elilaraasi, 2011, Fan, 2013). ZnO filmlerinde oluşan bazı doğal kusurların lokal atomik geometrileri Şekil 5.9’da verilmektedir. Şekil 5.9’da

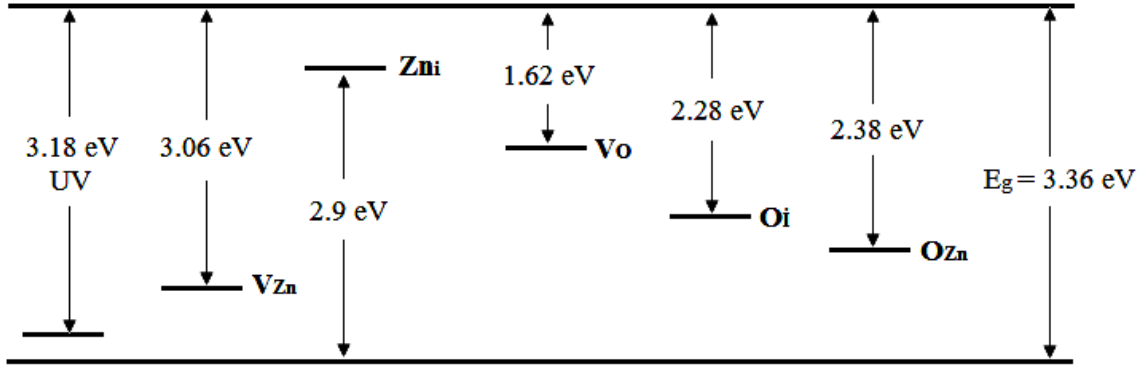
görülen çinko boşlukları akseptör etkisi yaratan noktasal kusurlardır. p-tipi ZnO filmlerinde bu kusurların oluşum enerjileri yüksektir. n-tipi ZnO filmlerinde ise çinko boşlukları düşük enerjilerde oluşabilir ve bu kusurlar serbest elektron yoğunluğunu azaltarak “telafi merkezleri” olarak davranırlar. Diğer bir noktasal kusur olan oksijen boşlukları hem n-tipi hem de p-tipi ZnO filmlerinde karşımıza çıkabilecek derin donör tuzak seviyelerini oluştururlar. n-tipi ZnO filmlerinde bu tuzakların oluşum enerjileri yüksek iken, p-tipi ZnO filmlerinde daha düşük enerjilerde oluştuğu bilinmektedir. Bu durum özellikle p-tipi yarıiletkenlerde hol yoğunluğunun azalmasına sebep olur ve bu kusurlar da birer telafi merkezleridir. Şekil 5.9’ da görülen ara durum çinko ise n-tipi filmlerde yüksek oluşum enerjisine ve p-tipi filmlerde küçük oluşum enerjisine sahip olan donör gibi davranan doğal kusurlardır. Ara durum oksijen ise oksijen fazlalığından kaynaklanan ve akseptör etkisi yaratan tuzaklardır. Ara durum oksijenlerin ya oktahedral ya da tetrahedral sitelerine yerleştiği bilinmektedir. Tetrahedral konumdaki ara durum oksijenler elektriksel olarak aktif değildir, ancak oktahedral konumundayken elektriksel olarak aktif akseptör tuzakları gibi davranırlar. ZnO filmlerinin doğal kusurlarından bir diğeri de akseptör etkisi yaratan çinkonun yerine geçen antisite oksijendir. Bu kusurlar yapıda oksijenin fazla olması durumunda gözlenen, diğer kusurlar arasında en yüksek oluşum enerjisine sahip ve genelde yapıda yığılma şeklinde bulunan kusurlardır. Son olarak oksijenin yerine geçen çinko kusuru ise yapıda çinkonun zengin olduğu durumlarda oluşan ve donör etkisi yaratan kusurlardır (Janotti and Van de Walle, 2006; Fan, et. al, 2013). ZnO filmlerinde bahsedilen bu doğal kusurlar yasak bölgede derin görünür tuzak seviyeleri oluştururlar.



Şekil 5.9. ZnO filmlerinde oluşan bazı doğal kusurların lokal atomik geometrileri (Fan, et. al, 2013).

ZnO filmlerinde yukarıda bahsedilen doğal kusurların yasak bölgede oluşturduğu derin görünür tuzak seviyeleri, FL spektrumlarında farklı renklere karşılık gelen emisyonlar şeklinde kendilerini gösterirler. Çinko zengini olarak üretilen ZnO filmlerinde bulunan ara durum çinko, oksijen boşlukları ve oksijenin yerine geçen antisite çinko donör etkisi yaratırken; oksijen zengini olarak üretilen ZnO filmlerinde ara durum oksijen, çinko boşluğu ve çinkonun yerine geçen antisite oksijen akseptör olarak davranır (Janotti and Van de Walle, 2006; Fan, et. al, 2013). Doğal olarak bahsedilen kusurların yoğunluğu üretilen ZnO filmlerinin n-tipi ya da p-tipi elektriksel iletim tipinden hangisine sahip olacağını belirler. ZnO filmlerinde doğal noktasal kusurların emisyonlarının deneysel incelemelerine ek olarak, farklı kusur durumlarına karşılık gelen enerji seviyeleri ve oluşum enerjileri teorik olarak da hesaplanmıştır. Ancak bu tuzakların kaynağı tam olarak kabul edilmiş bir model olmadığı için kesin

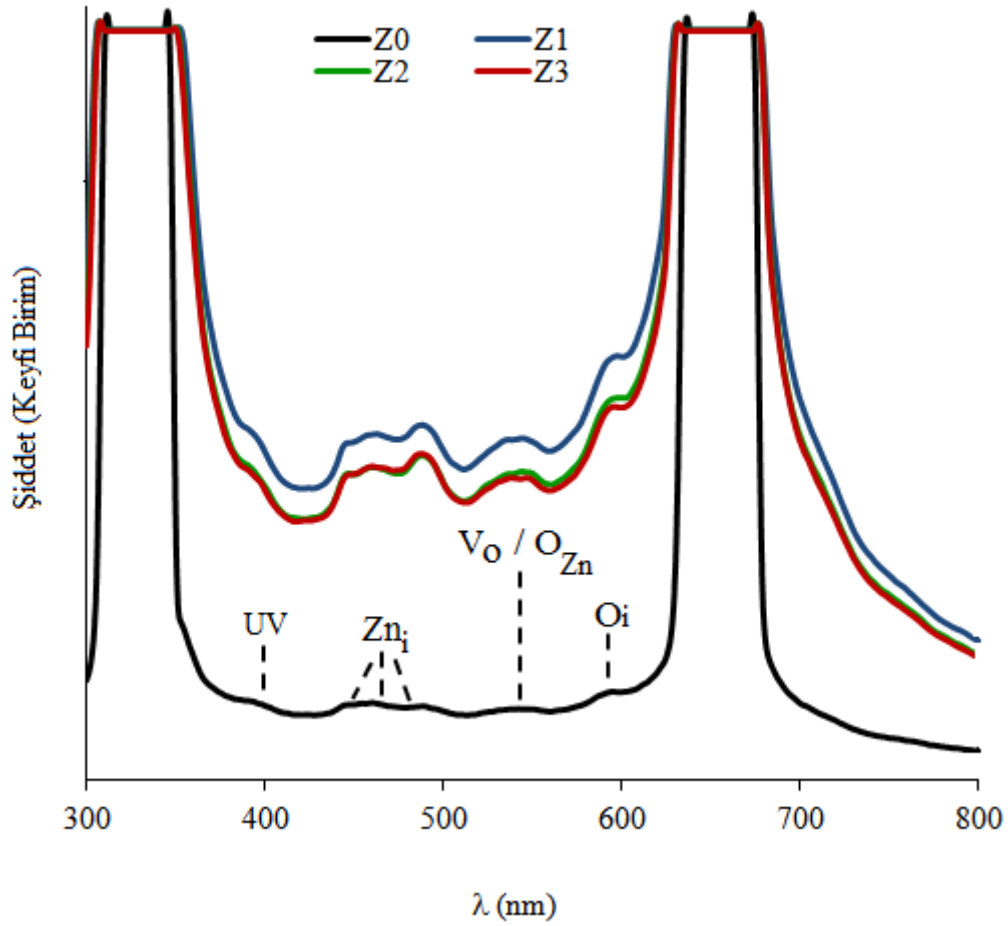
olarak bilinmemektedir ve hala bu emisyonlar için tartışmalı açıklamalar yapılmaktadır (Elilarassi and Chandrasekaran, 2011; Mo, 1998; Yao, 2000; Wu, 2001). Sun tarafından yapılan çalışmada, ZnO filmlerindeki çeşitli doğal kusurların enerji seviyeleri hesaplanmıştır ve belirlenen kusur seviyeleri Şekil 5.10'da verilmektedir.



Şekil 5.10. ZnO filmlerindeki çeşitli doğal kusurların enerji seviyeleri ve belirlenen kusur seviyeleri (Sun, 2000).

Bu çalışmada ZnO:Co filmlerinin oda sıcaklığında alınan FL, fotoluminesans spektrumları incelenerek, kristal yapının ve doğal kusurların fotoluminesans üzerindeki etkisi araştırılmıştır. ZnO:Co filmlerinin oda sıcaklığı FL spektrumları Şekil 5.11' de verilmektedir. ZnO filminin FL spektrumları incelendiğinde, ~325 nm ve ~650 nm dalgaboylarında büyük şiddetli pikler dikkat çekmektedir. Bu pikler malzeme üzerine gelen ışığın malzeme yüzeyinden yansıdığını gösteren Rayleigh saçılmalarına aittir. ZnO filminde 1. ve 2. Rayleigh saçılmalarını temsil eden piklerin dar olduğu, ancak yapıya Co elementinin girmesi ile birlikte pik genişliklerinin arttığı ve yayvanlaştığı görülmektedir. Co katkısı ile piklerin yayvanlaşması filmlerin yüzey özellikleri ile ilgili bir durum olabilir. ZnO:Co filmlerinin Bölüm 5.4' te verilen AKM görüntülerine göre; Co katkısı ile filmlerin yüzeylerindeki taneli yapıların baskınlaşması, yüzeyin düzgünlüğünü bozarak yüzeyden saçılan ışınların şiddetini değiştirebilir. Bu durumun saçılmayı temsil eden piklerin yayvanlaşmasına neden olacağını düşünmekteyiz.

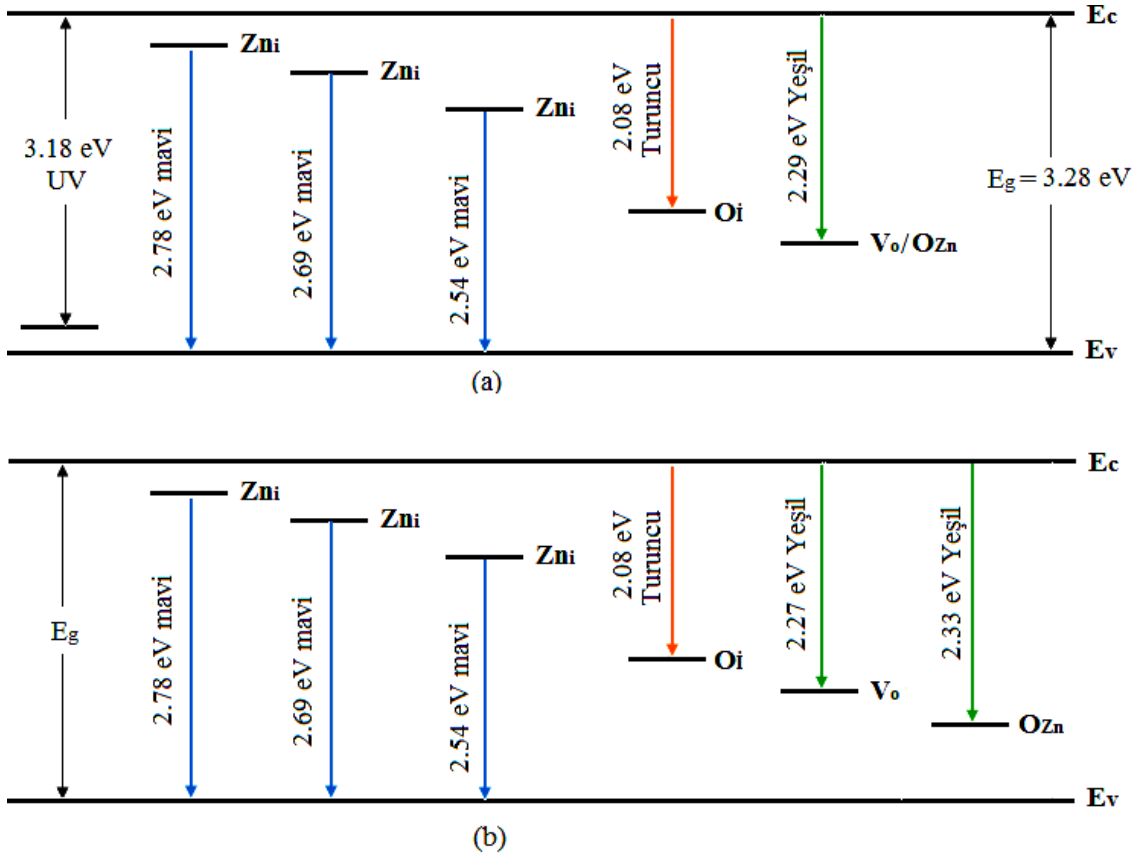
Şekil 5.11’de verilen FL spektrumları incelendiğinde, ZnO:Co filmlerinde tüm dalgaboyu aralığı için bazı emisyon pik pozisyonlarının olduğu görülmektedir. Z0 filmlerinde ~390 nm (3,18 eV) dalgaboyunda oldukça zayıf bir UV emisyon; ~445 nm, ~460 nm ve ~488 nm (2,78 eV, 2,69 eV ve 2,54 eV) dalgaboylarında küçük şiddetli mavi emisyonlar; ~540 nm (2,29 eV) dalgaboyunda geniş ve düşük şiddetli bir yeşil emisyon ve ~595 nm (2,08 eV) dalgaboyunda şiddetli bir turuncu emisyon olduğu belirlenmiştir. Görünür emisyonlar ZnO filminin yapısında derin tuzak seviyelerinin bulunduğunu ve yasak bölgeye dağılımlarının farklı olduğunu göstermektedir. UV-görünür emisyonların şiddeti ve görünür spektral bölgede gözlenen farklı geçişler filmlerin üretim şartlarına güçlü bir şekilde bağlıdır. Z0 filminde UV emisyon pikinin düşük şiddetli olması, filmlerin yapısında doğal olarak bulunan ve görünür bölgede aktif rol alan derin tuzakların bulunmasından kaynaklanmaktadır. Genellikle ZnO filmlerinde UV emisyonun, kristalleşme seviyesi oldukça yüksek olan ve tuzak yoğunluğu küçük olan filmlerde gözlendiği bilinmektedir (Mousavi, 2011; Hurle, 1993; Park, 2002; Lei, 2008). Co katkılı ZnO filmlerinin FL spektrumları incelendiğinde ise, yapıya Co elementinin girmesi ile birlikte Z0 filminde belirlenen özellikle görünür emisyon piklerinin pozisyon olarak değişmediği, ancak şiddetlerinde önemli derecede bir artış olduğu saptanmıştır. Bu durum, Co elementinin etkisi ile ZnO filmindeki derin tuzakların sayısının değiştiğini daha açık olarak kusur yoğunluğunun arttığını göstermektedir. Ayrıca FL spektrumlarında; ZnO filminde ~540 nm dalgaboyunda gözlenen geniş ve düşük şiddetli yeşil emisyon pikinin, Co elementinin etkisi ile ~530 nm (2,33 eV) ve ~545 nm (2,27 eV) dalgaboylarında iki omuz şeklinde geniş bir yeşil emisyon olarak kendini gösterdiği dikkat çekmektedir.



Şekil 5.11. ZnO:Co filmlerinin oda sıcaklığı FL spektrumları.

ZnO:Co filmlerinin FL spektrumlarında görülen farklı renklere karşılık gelen emisyonlar, yasak bölgeye dağılan kusurların oluşturduğu derin görünür tuzak seviyelerinin varlığının bir göstergesidir. ZnO:Co filmlerinin yapısında bulunan farklı kusurların FL spektrumlarına göre belirlenen enerji değerleri ve yasak bölgeye dağılımları Şekil 5.12’de verilmektedir. Tüm katkısız ve Co katkılı ZnO filmlerinde belirlenen mavi emisyonlar donör etkisi yaratan ara durum Zn atomlarının (Elilarassi and Chandrasekaran, 2011; Gomi, 2003; Fan, 2004), yeşil emisyonlar; donör etkisi yaratan oksijen boşluklarının (Li, 2009; Elilarassi and Chandrasekaran, 2011;) veya akseptör etkisi yaratan çinkonun yerine geçen oksijenin (Mousavi, 2011), turuncu emisyonlar ise ara durum oksijenin yani oksijen fazlalığının (Elilarassi and Chandrasekaran, 2011; Liu, et. al., 2004) olduğunu gösterir. Özellikle Co katkısı ile turuncu emisyonu temsil eden pikin şiddetinin artması, akseptör olarak davranan oksijen

boşluklarının yoğunluğunun artması fikrini akla getirmektedir. Bu durum özellikle yüksek Co katkılı filmlerde hol yoğunluğunu artırma etkisi yaratarak, elektriksel iletkenliklerinin azalmasına sebep olabilir. Nitekim Bölüm 5.5'te verilen ZnO:Co filmlerinin elektriksel iletkenlik değerleri incelendiğinde, %12 Co katkılı Z3 filminin iletkenliğinde ~10 katlık bir azalma olduğu görülmektedir. Ayrıca FL spektrumlarında dikkati çeken diğer bir nokta Co katkısının etkisi ile UV emisyonun gözlenmemesidir. Bu durumun malzemenin yüzey kusurlarından kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Literatürde ZnO içerisine Co elementinin girmesi ile yüzeydeki kusurların arttığı verilmektedir (Elilarassi and Chandrasekaran, 2011; Wang, et.al., 2008).

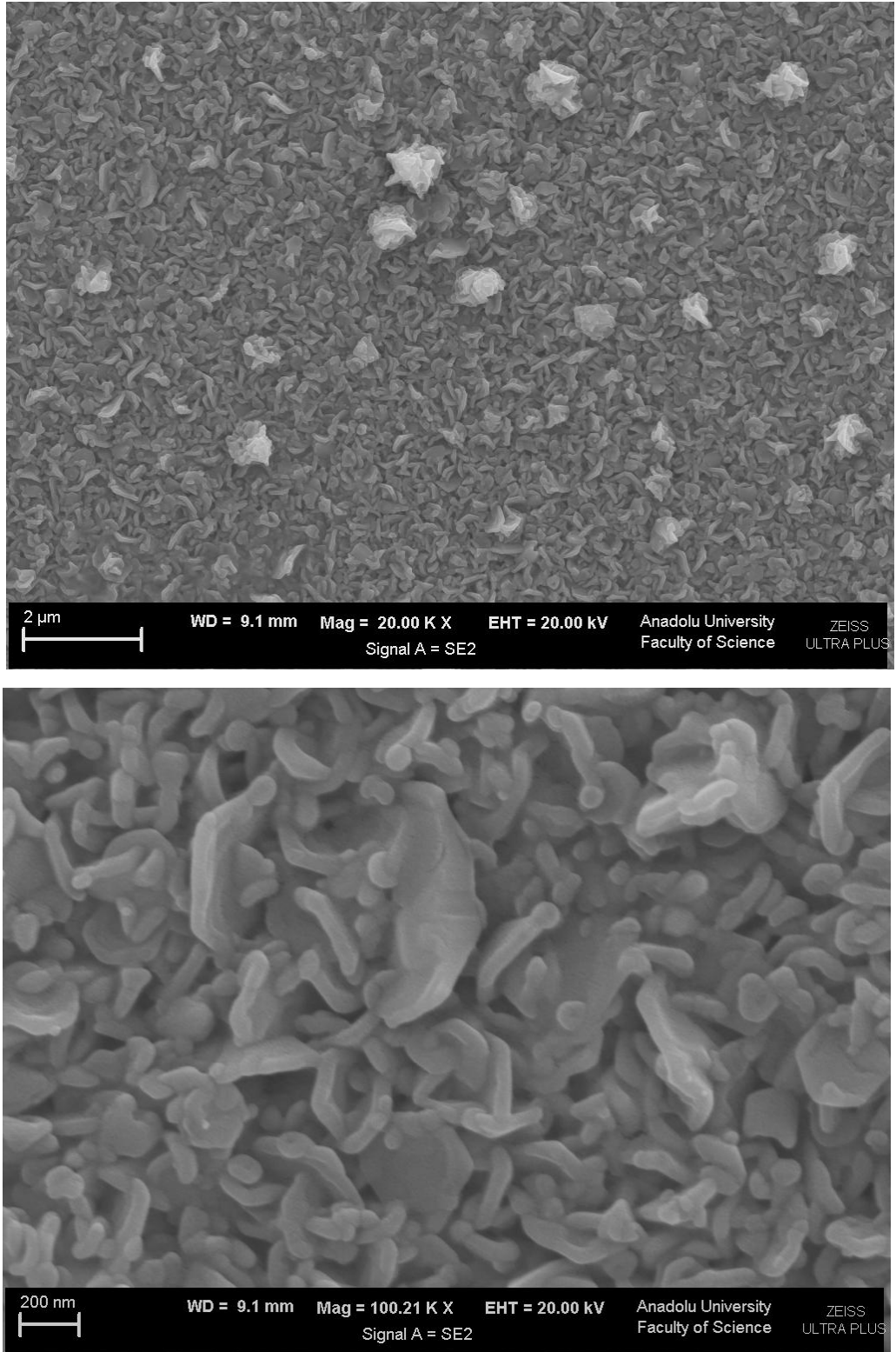


Şekil 5.12. (a) ZnO filminin (b) ZnO:Co filmlerinin görünür emisyonlarının şematik bant diyagramında gösterimi.

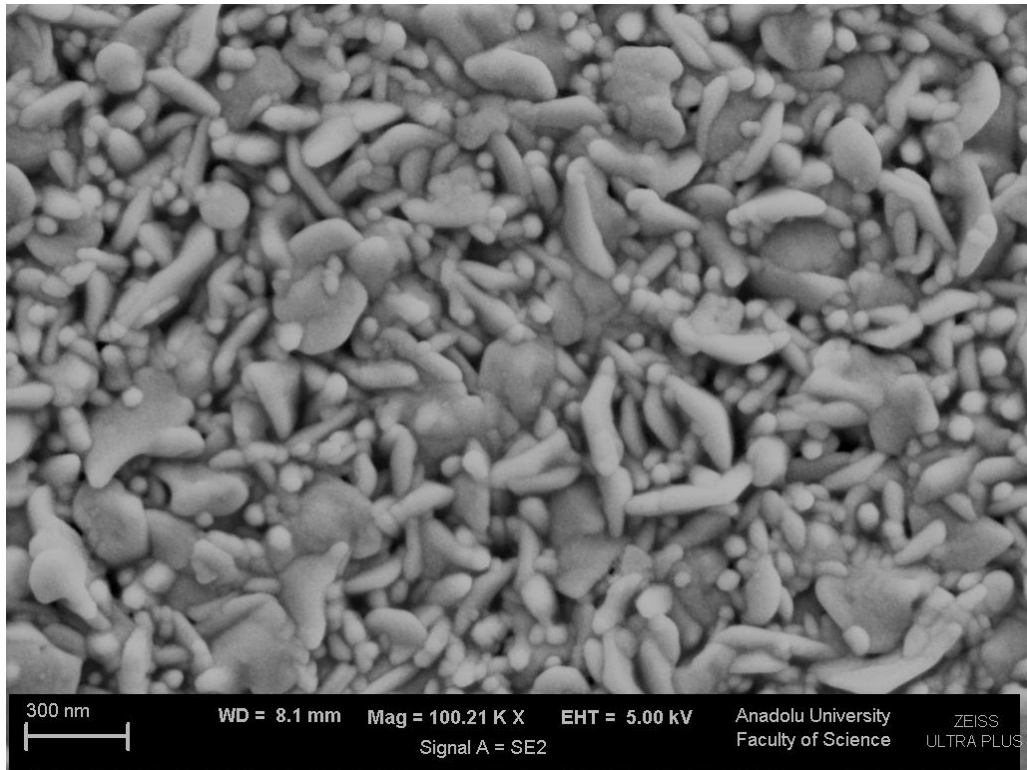
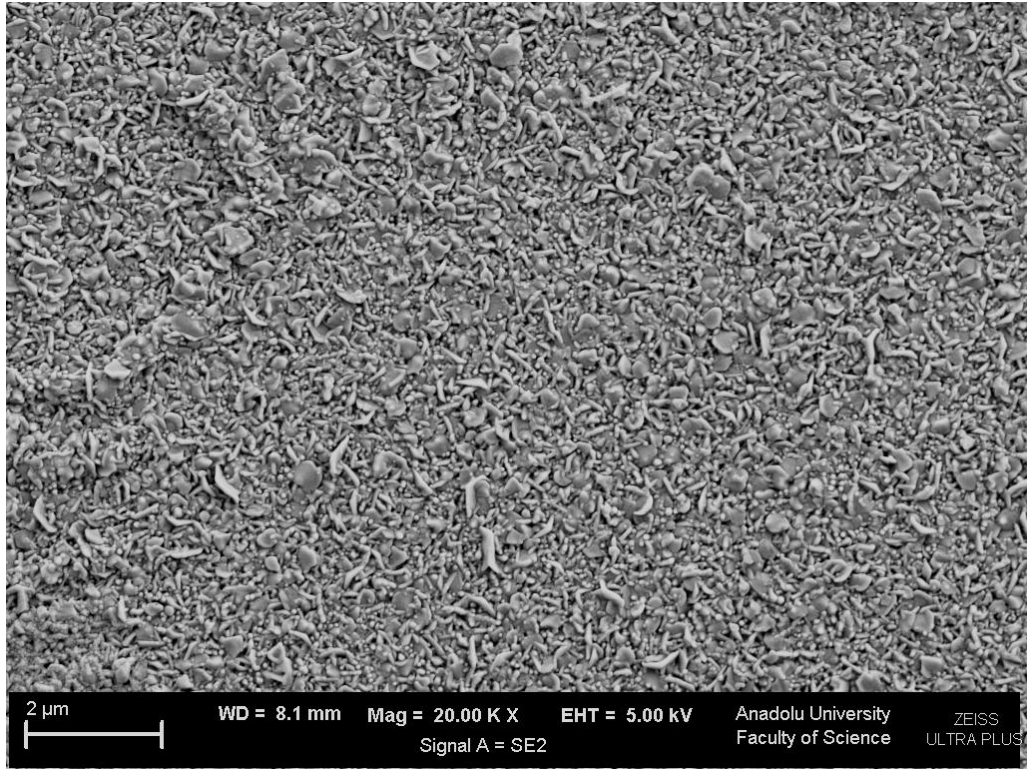
5.4. ZnO:Co Filmlerinin Yüzey Özellikleri

Yarıiletken filmlerin teknolojik aygıtlarda kullanım potansiyelini belirleyen önemli bir faktör yüzey özellikleridir ve filmlerin fiziksel özellikleri yüzey morfolojilerine önemli ölçüde bağlıdır. Bu yüzden üretilen filmlerin yüzey özelliklerinin ayrıntılı bir şekilde incelenmesi önemlidir. Bu çalışmada ZnO:Co filmlerinin yüzey özellikleri FESEM ve AKM görüntüleri alınarak incelenmiştir.

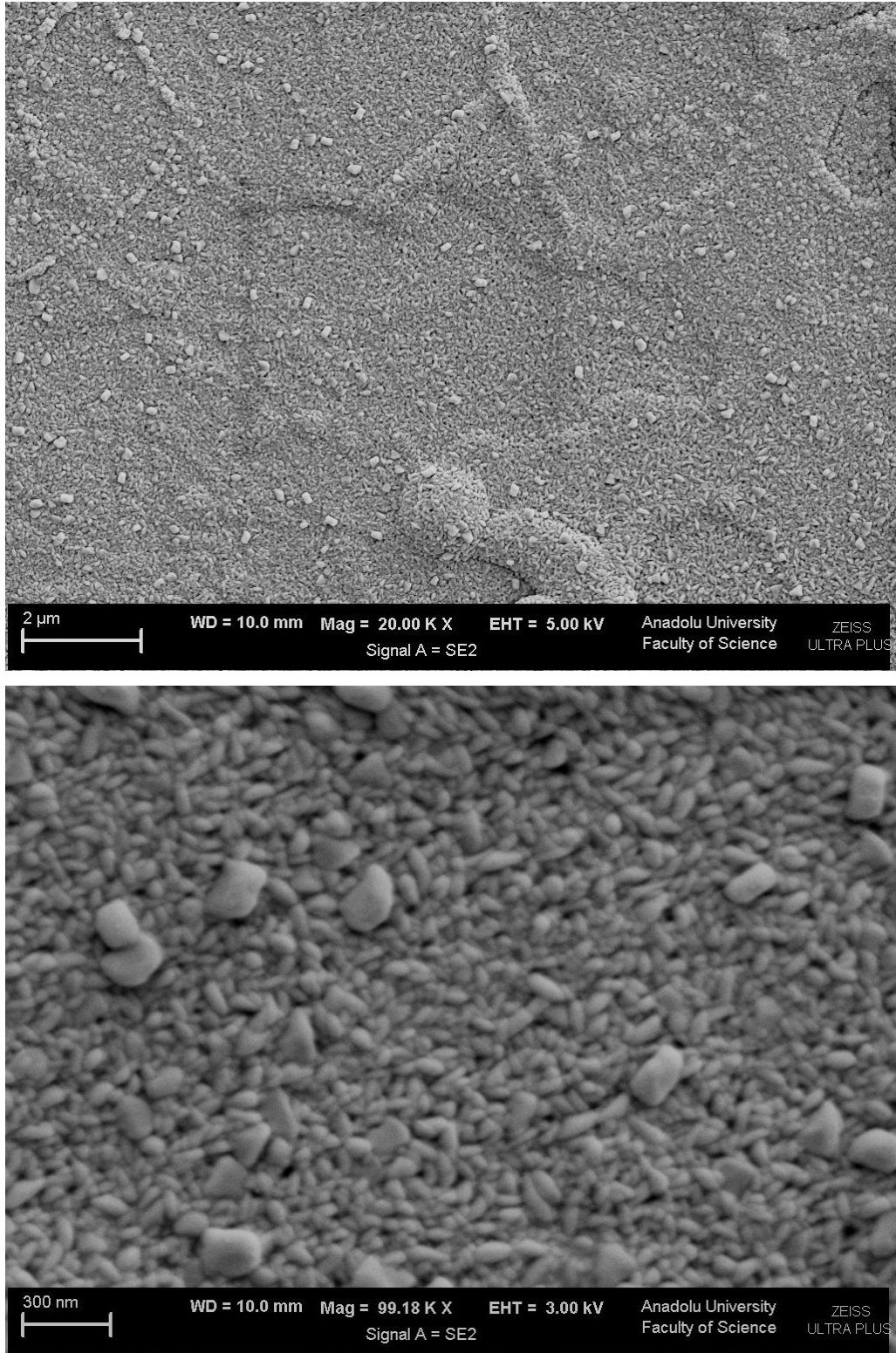
ZnO:Co filmlerinin 20000 ve 100000 kez büyütülmüş FESEM görüntüleri Şekil 5.13-5.16'da verilmektedir. 20000 kez büyütülmüş FESEM görüntülerine bakıldığında, genel olarak tüm filmlerde sıkı paketli bir yapılanmanın olduğu ve tabana tutunmanın iyi olduğu söylenebilir. Ayrıca Co katkısı ile filmlerin yüzey görüntülerinde belirgin değişiklikler olduğu açıkça görülmektedir. Z0 filmine ait FESEM görüntüsünde, film yüzeyinin hemen hemen homojen yapıya sahip olduğu ve yüzey üzerinde farklı büyüklükte yuvarlak geometriye sahip gelişigüzel dağılmış beyaz renkli bölgelerin olduğu dikkat çekmektedir. Bu durumun parçacıkların kendi aralarında kümeleşerek yüzeye göre daha yüksek oluşumlar meydana getirmesinden kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Ayrıca farklı yükseklikteki ve boyuttaki yığılma şeklindeki bu beyaz bölgeler, film kalınlığının yüzeyde homojen olmadığını bir göstergesidir. Co katkılı ZnO filmlerinin görüntüleri incelendiğinde ise, beyaz renkte küme şeklindeki bu oluşumların azaldığı dikkat çekmektedir. Bu durum Co katkılı filmlerde yüzey pürüzlülük değerlerinin azalmasına sebep olabilir. Çizelge 5.4' de verilen pürüzlülük değerleri de bu sonucu desteklemektedir. Ayrıca FESEM görüntülerinin incelenmesi sonucunda, Co katkısı ile homojen yapının varlığını koruduğu ancak Z0 filminden farklı olarak, filmlerin yüzeylerinde oluşan beyaz bölgelerin sarmal bir tabaka şeklinde olduğu saptanmıştır. Yüzeyde meydana gelen bu değişikliklerin yapıya giren Co elementinin Zn ve O atomları arasına sıkışarak kusurlar oluşturmasından kaynaklanabileceğini ve böylece az da olsa homojen yapının bozulduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca Şekil 5.15 ve Şekil 5.16' da çizgi şeklindeki oluşumlar da dikkat çekmektedir. Bu oluşumların tanelerin dizilim hatası sergilemesi sonucu dislokasyonların oluşmasından kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz.



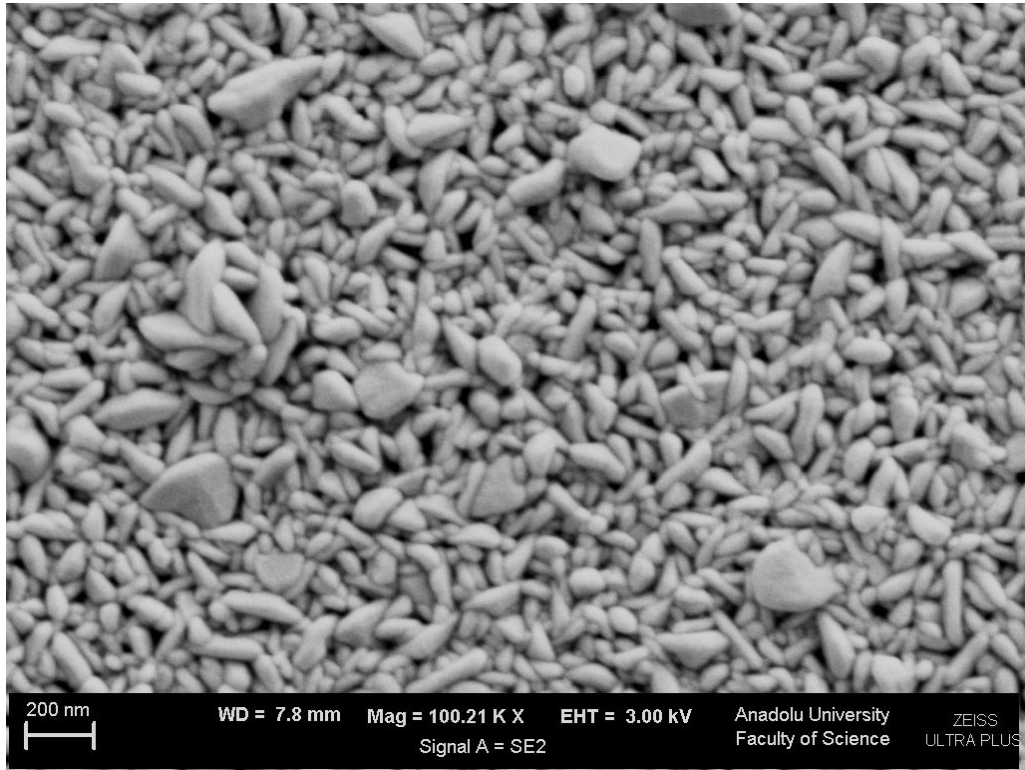
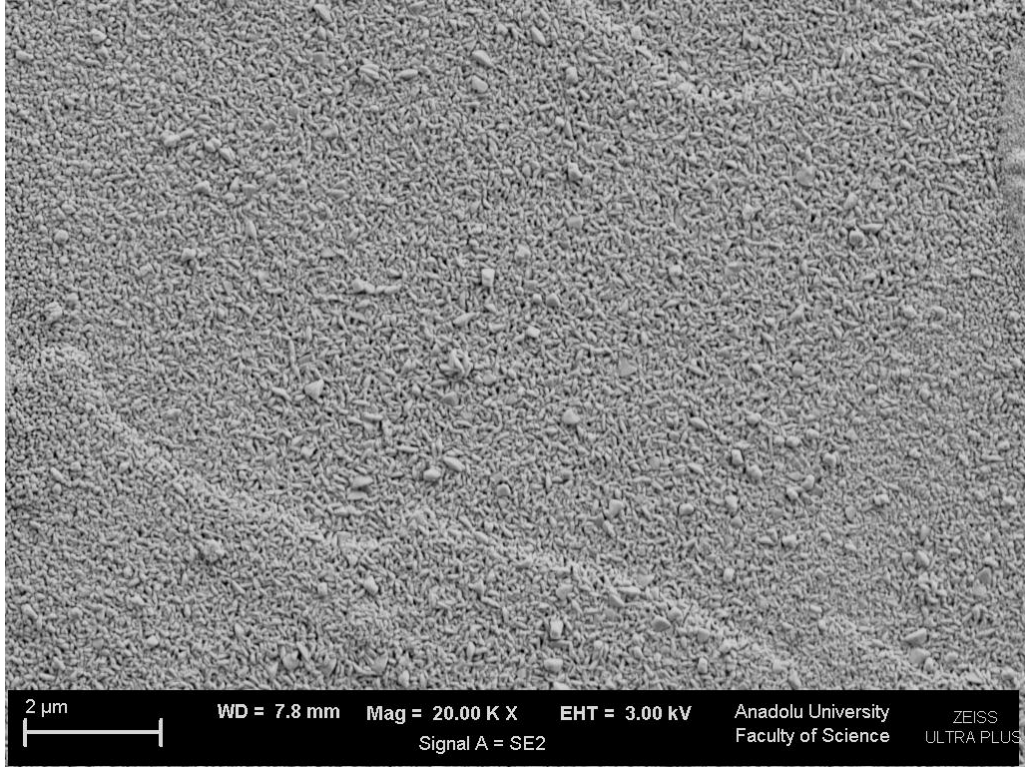
Şekil 5.13. ZnO filminin FESEM görüntüleri.



Şekil 5.14. Z1 filminin FESEM görüntüleri.

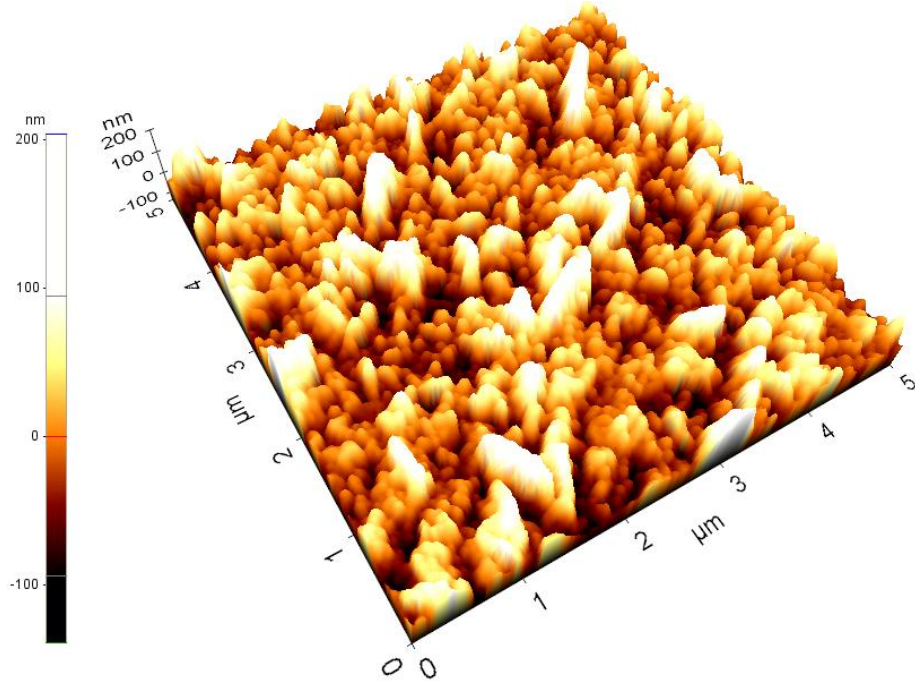


Şekil 5.15. Z2 filminin FESEM görüntüleri.

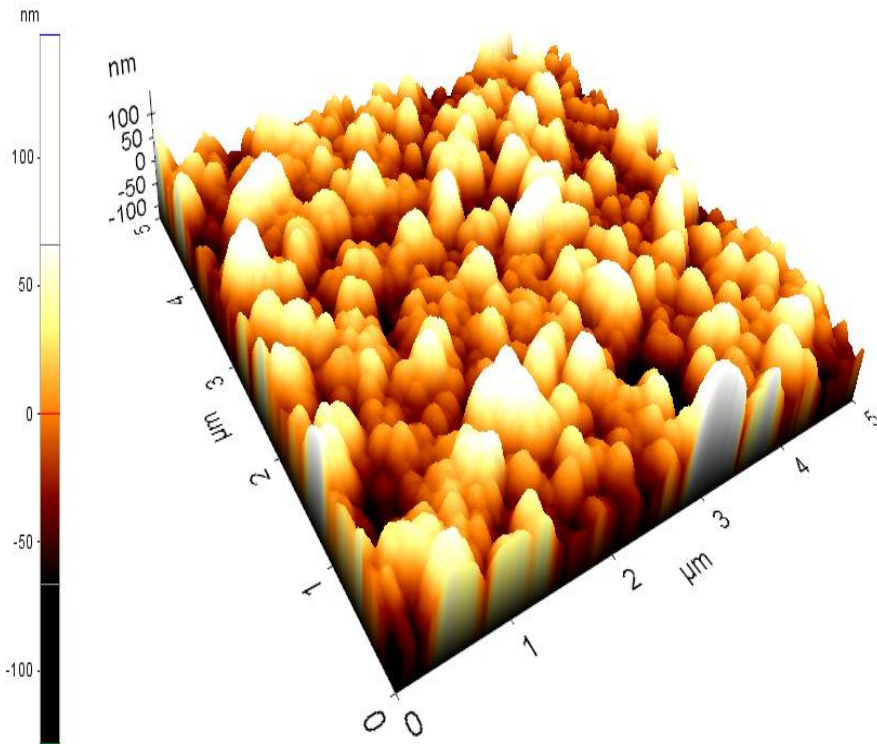


Şekil 5.16. Z3 filminin FESEM görüntüleri.

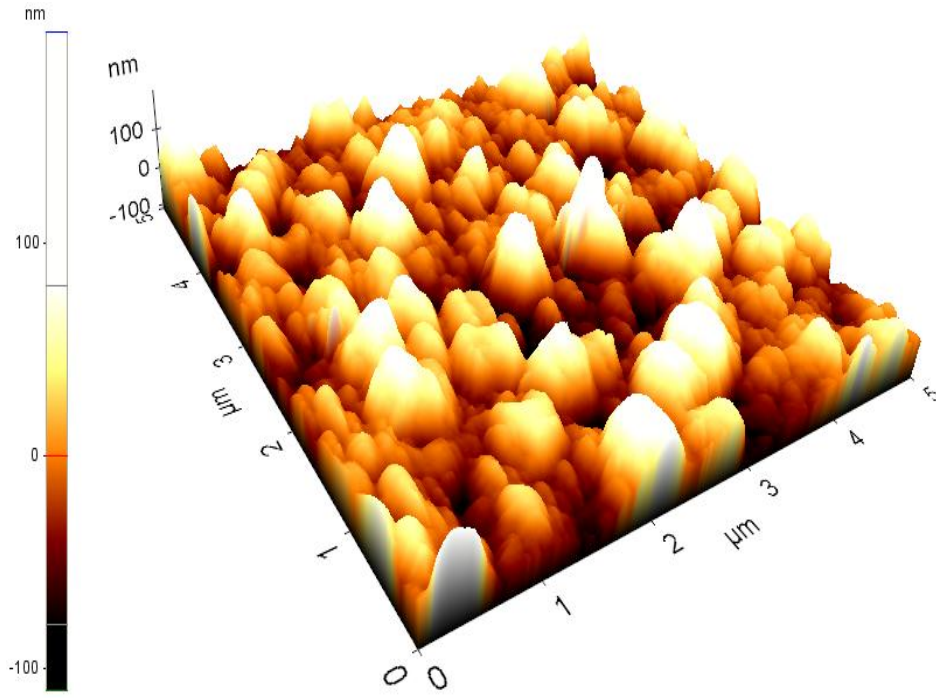
ZnO:Co filmlerinin AKM görüntüleri Şekil 5.17-5.20' de verilmektedir. Katkısız Z0 filminin AKM görüntüsünden, yüzeyde birbirinden ayırt edilebilir taneli bir yapılanmanın tam olarak gerçekleşmediği, yüzeyde rastgele dağılmış farklı genişlik ve yüksekliklere sahip tepe tipi oluşumların dikkat çektiği, tane boşluklarının (siyah bölgeler) bulunduğu ve tanelerin üst üste binmesi sonucu oluşan yüksek kümelerin (beyaz bölgeler) oluştuğu belirlenmiştir. Z0 filminin oluşum mekanizmasının karışık büyüme (mixed growth) şeklinde gerçekleştiği söylenebilir. Co katkılı ZnO filmlerinin görüntüleri incelendiğinde ise, yapıya giren Co elementinin filmlerin yüzeylerini hissedilir derecede değiştirdiği göze çarpmaktadır. %6 oranında Co katkılanması ile elde edilen Z1 filminde boyut olarak büyük denebilecek tanelerin oluştuğu ve tanelerin yüzeye dağılımlarının nispeten homojen olduğu belirlenmiştir. Ayrıca yüzeyde oluşan tane boşluklarının dağılımı katkısız filmlerinkine göre değişim göstermiştir ve daha belirgindir. Z0 filminde olduğu gibi, bu filmlerin oluşumu esnasında da komşu tanelerin bir araya gelmesi ve üst üste binmesi sonucunda oluşan beyaz bölgeler daha geniş ve yükseklikleri düşük olarak yüzeyde görülmektedir. Siyah ve beyaz bölgelerin bu şekilde değişimi bu filmlerin daha küçük pürüzlülük değerine sahip olmalarının bir göstergesidir. Z2 filminin AKM görüntüsünden yüzeylerinin benzer özellik sergilediği söylenebilir ve yüzeyde rastgele dağılmış farklı genişlik ve yüksekliklere sahip tepe tipi oluşumlar dikkat çekmektedir. Bu durum, film oluşumu esnasında komşu tanelerin bir araya gelerek daha geniş ve üst üste gelerek daha yüksek kümeler oluşturmalarından kaynaklanabilir. Bu şekilde oluşan kümelerin tanelerin ayırt edilmesini zorlaştırdığını söyleyebiliriz. Bu bölgelerin dışında tabaka yüzeyinde düşük yüksekliklere sahip bölgelerin de varlığı, Z2 filminin oluşum mekanizmasının karışık büyüme şeklinde gerçekleştiğini göstermektedir. Z3 filminin AKM görüntüsü incelendiğinde ise, oluşan tanelerin boyutlarının ve yüzeydeki dağılımlarının önemli derecede değiştiği belirlenmiştir. Birbirinden ayırt edilebilir boyut olarak küçük taneler göze çarpmasına rağmen, bu filmlerde de tane boşlukları ve beyaz küme oluşumları varlığını göstermektedir. Bu filmin diğer filmlere göre daha kaba bir yüzeye sahip olduğu ve yüzey homojenliğinin artan Co katkısına bağlı olarak diğer Co katkılı filmlere oranla bozulduğu söylenebilir.



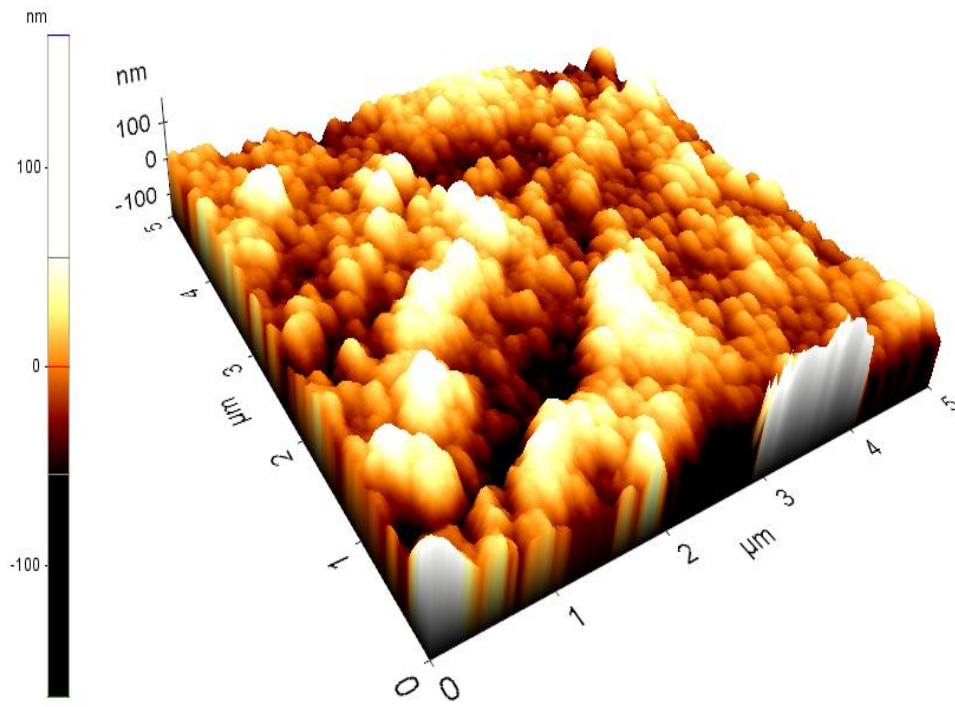
Şekil 5.17. Z0 filminin üç boyutlu yüzey görüntüsü.



Şekil 5.18. Z1 filminin üç boyutlu yüzey görüntüsü.



Şekil 5.19. Z2 filminin üç boyutlu yüzey görüntüsü.



Şekil 5.20. Z3 filminin üç boyutlu yüzey görüntüsü.

ZnO:Co filmlerinin R_a (ortalama pürüzlülük) pürüzlülük değerleri Çizelge 5.4’te verilmektedir. Çizelge 5.4 incelendiğinde, Z0 filminin yüzey pürüzlülük değerinin Co elementinin yapıya girmesiyle birlikte azaldığı dikkat çekmektedir. Bu durumun yüzeyde oluşan tanelerin boyutlarının ve yüksekliklerinin Co katkısı ile azalmasından kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Ayrıca film yüzeylerinde tane boşluklarının daha az olması, tanelerin yüzeye yükselti olarak daha homojen dağılması ve sıkı paketlenmiş tanelerin oluşması pürüzlülük değerlerinin değişmesine sebep olabilir.

Çizelge 5.4. ZnO:Co filmlerine ait pürüzlülük değerleri.

Malzeme	R_a (nm)
Z0	38
Z1	26
Z2	32
Z3	21

5.5. ZnO:Co Filmlerinin Elektrik Özellikleri

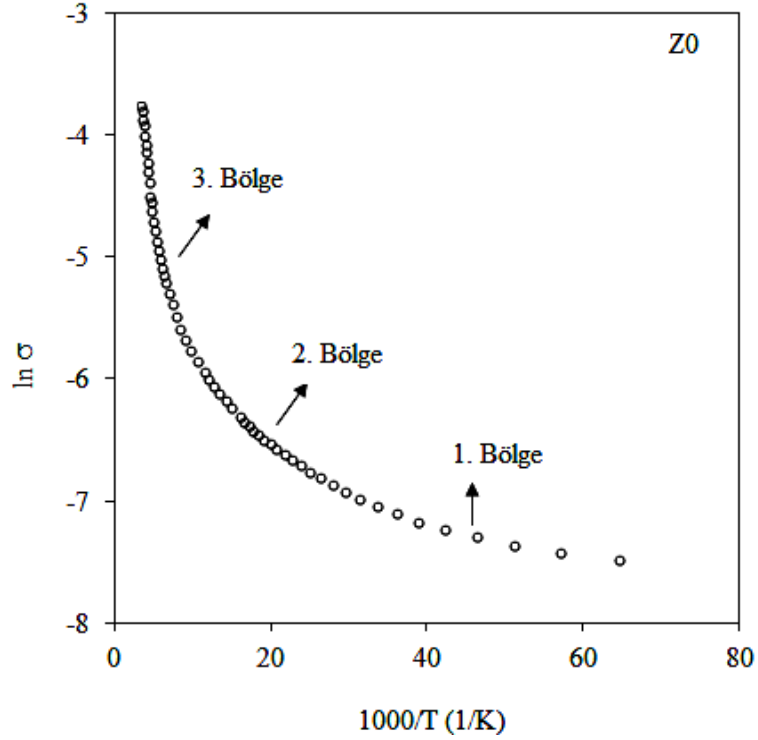
Üretilen ZnO:Co filmlerinin elektriksel özdirenç değerlerinin sıcaklığa bağımlılığını incelemek ve yasak bölge içerisinde bulunan sığ tuzakların varlığını belirlemek amacıyla 15-300 K sıcaklık aralığında direnç ölçümleri alınmıştır. Tüm filmlerin ölçülen direnç değerlerinden yararlanılarak, her bir sıcaklık değeri için elektriksel özdirenç ve iletkenlik değerleri hesaplanmış ve $\ln\sigma-10^3/T$ değişim grafikleri çizilerek farklı sıcaklık bölgelerinde aktivasyon (E_a) ve donör gibi davranan sığ tuzakların enerji (E_t) değerleri belirlenmiştir.

Z0 filminin $\ln\sigma-10^3/T$ değişim grafiği Şekil 5.21’de verilmektedir. Bu grafik incelendiğinde düşük sıcaklıklarda artan sıcaklıkla birlikte iletkenlik değerlerinin biraz arttığı, ancak yüksek sıcaklıklara doğru gidildikçe iletkenlik değerlerinde keskin bir artış olduğu dikkat çekmektedir. Z0 filmi için tüm sıcaklık aralığı 1. bölge (15-30 K), 2. bölge (30-100 K) ve 3. bölge (100-300 K) olmak üzere üç farklı bölgeye ayrılarak

incelenmiştir. Bilindiği gibi n-tipi elektriksel iletim tipine sahip ZnO filmlerinde ara durum Zn ve O boşlukları donör etkisi yaratır. Buradan yola çıkarak 1. bölgede donörlerin iyonlaşması için yeterli ısıl enerjinin sağlandığını ve iletkenliğe katkının donörlerden geldiğini söyleyebiliriz. 2. bölgede ise sıcaklık arttıkça iletkenlik değerlerindeki artış daha belirgin olarak kendini göstermektedir. Bu bölge, yasak bölge içinde donör enerji seviyesine göre biraz daha derinde bulunan donör gibi davranan kusurların bulunduğu bir tuzak enerji seviyesinin varlığına işaretler. 100 K' den daha yüksek sıcaklıklarda gözlenen 3. bölgede ise iletkenlik değerlerinde keskin bir artışın olduğu göze çarpmaktadır. Bu bölge, yasak bölgede donör gibi davranan tuzakların bulunduğu ikinci bir enerji seviyesi daha olduğunu gösterir. Z0 filminin sıcaklığa bağlı iletkenliklerinin incelenmesi sonucunda, ZnO filminde donörlerin ve donör gibi davranan tuzakların bulunduğu, ancak yasak bölge içindeki dağılımlarının farklı olduğu saptanmıştır. Ayrıca tuzak seviyelerindeki taşıyıcıların sıcaklığa bağlı olarak iletim bandına uyarılmalarının sürekli olduğu belirlenmiştir. Bu durum Şekil 5.21' de verilen $\ln\sigma-10^3/T$ değişim grafiklerinde tükenme bölgesinin gözlenmemesi ile desteklenmektedir. ZnO filminde üç farklı tuzak seviyesinin enerji değerlerini hesaplamak için, toplam elektriksel iletkenliği sıcaklığa bağlı olarak;

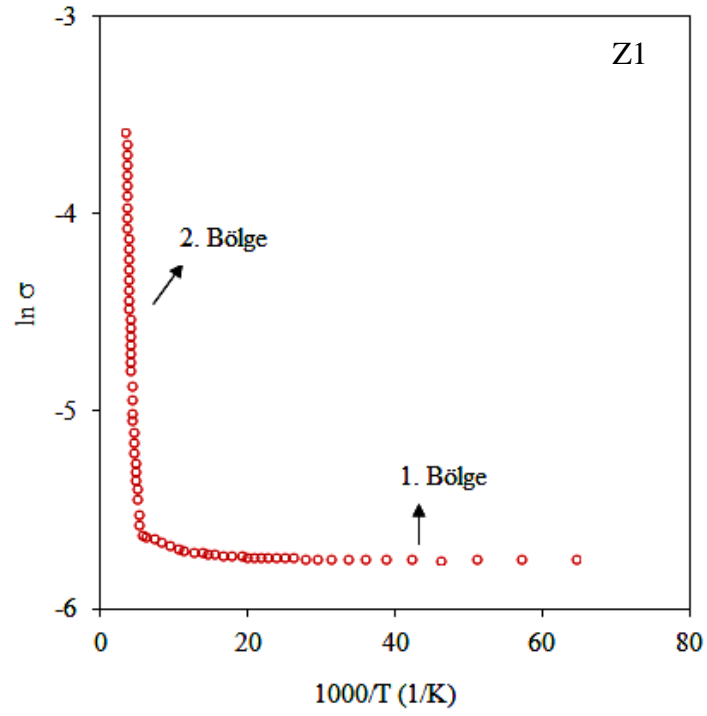
$$\sigma = \sigma_{oe}e^{-E_a/kT} + \sigma_{ot1}e^{-E_{t1}/kT} + \sigma_{ot2}e^{-E_{t2}/kT} \quad (5.2)$$

şeklinde yazabiliriz. Burada σ_{oe} , σ_{ot1} ve σ_{ot2} sıcaklığa zayıf bağlı sabitleri; E_a donörlerin iyonlaşması için gerekli minimum enerji olan aktivasyon enerjisini ve E_{t1} ile E_{t2} ise donör gibi davranan tuzakların enerjilerini göstermektedir. Bu ifadede sıcaklığa bağlı olarak gereken terimler ihmal edilerek, Şekil 5.21'de gösterilen üç bölgenin eğiminden ZnO filminin E_a , E_{t1} ve E_{t2} tuzak enerji seviyeleri sırasıyla 1,23 meV, 44,8 meV ve 267 meV olarak bulunmuştur.

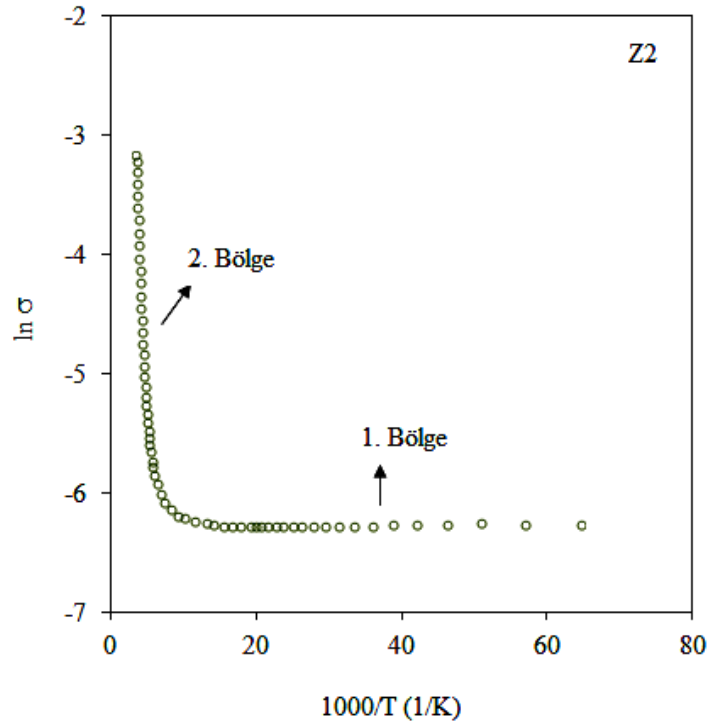


Şekil 5.21. Z0 filminin $\ln \sigma \sim 10^3/T$ değişim grafiği.

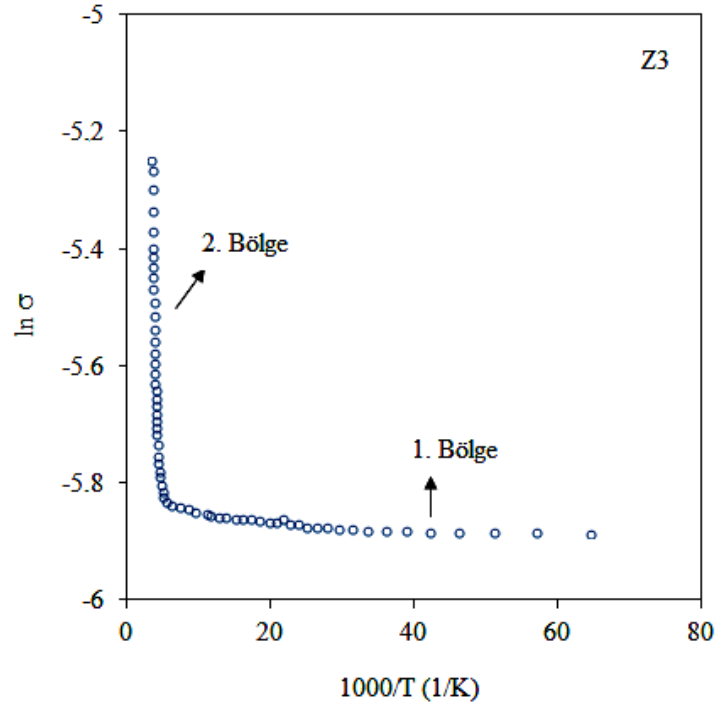
Şekil 5.22-24'te verilen Z1, Z2 ve Z3 filmlerinin $\ln \sigma \sim 10^3/T$ değişim grafiklerinde, düşük sıcaklıklarda artan sıcaklıkla birlikte iletkenlik değerlerinde çok küçük bir değişim gözlenirken, sıcaklık arttıkça keskin bir artış dikkat çekmektedir. Bu filmlerde tüm sıcaklık aralığı iki farklı bölgeye ayrılarak incelenmiştir. Z1, Z2 ve Z3 filmleri için 1. bölgeler sırasıyla $\sim 15-170$ K, $\sim 15-80$ K ve $\sim 15-140$ K; 2. bölgeler ise sırasıyla $170-300$ K, $170-300$ K ve $140-300$ K olarak belirlenmiştir. Co katkılı filmlerde bu iki bölge optik bant aralığı içerisinde iki farklı tuzak enerji seviyesinin bulunduğunu göstermektedir. Bu durum Co elementinin etkisi ile yapıdaki tuzakların sayısında ve/veya bant aralığındaki dağılımlarında değişimin olduğunu bir göstergesidir. Ayrıca Z0 filmlerinde olduğu gibi Co katkılı filmlerde de tuzak seviyelerindeki taşıyıcıların sıcaklığa bağlı olarak iletim bandına uyarılmalarının sürekli olduğu söylenebilir. Şekil 5.22-24'te gösterilen iki bölgenin eğiminden Z1, Z2 ve Z3 filmleri için E_a aktivasyon enerjileri sırasıyla 1,7 meV, 2,69 meV ve 8,8 meV ve E_t donör gibi davranan tuzakların enerjisi sırasıyla 692 meV, 908 meV ve 302 meV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.22. Z1 filminin $\ln \sigma \sim 10^3/T$ değişim grafiği.



Şekil 5.23. Z2 filminin $\ln \sigma \sim 10^3/T$ değişim grafiği.

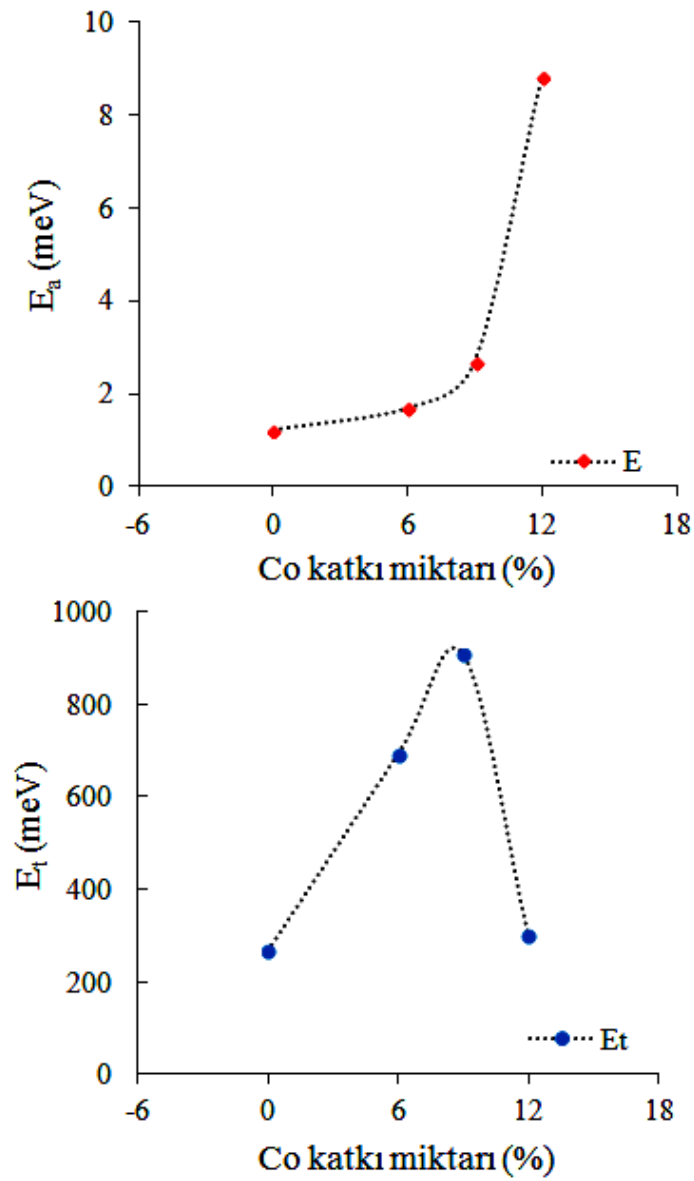


Şekil 5.24. Z3 filminin $\ln \sigma \sim 10^3/T$ değişim grafiği.

ZnO:Co filmlerinin hesaplanan E_a ve E_t enerji değerleri Çizelge 5.5'te; düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerinde belirlenen enerjilerin grafiksel gösterimi de Şekil 5.25'te verilmektedir. Çizelge 5.7 ve Şekil 5.25 incelendiğinde, Co katkı oranı arttıkça ZnO filmlerinin aktivasyon enerjisinin arttığı görülmektedir. Ayrıca donör gibi davranan tuzak enerji değerlerinin özellikle % 6 ve % 9 Co katkı oranlarında arttığı da dikkat çekmektedir. Bu artışın Co katkısı ile yapıda oluşan doğal kusurların (boşluklar, ara durumlar, oksijen konumuna yerleşmiş Zn atomları gibi) yasak bölgedeki dağılımlarının ve/veya tuzak yoğunluklarının değişmesinden kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz.

Çizelge 5.5. ZnO:Co filmlerinin E_a ve E_t enerji değerleri.

Malzeme	E_a (meV)	E_t (meV)
Z0	1,23 (15-30 K)	44,8 (40-120 K) 267 (100-250 K)
Z1	1,70 (15-170 K)	692 (170-300 K)
Z2	2,69 (15-80 K)	908 (170-300 K)
Z3	8,80 (15-140 K)	302 (140-300 K)

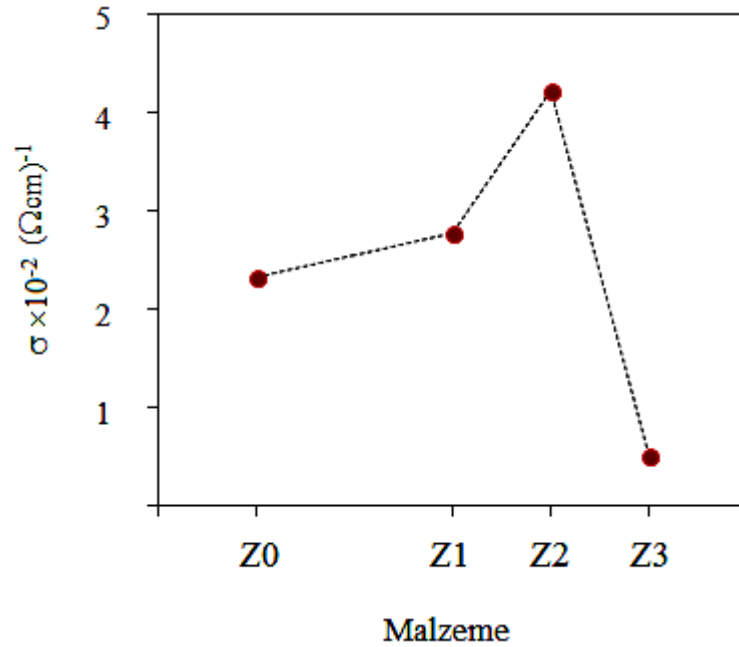
Şekil 5.25. ZnO:Co filmlerinin E_a ve E_t enerji değerlerinin grafiksel gösterimi.

ZnO:Co filmlerinin Van der Pauw tekniğine dayalı oda sıcaklığındaki Hall ölçümleri ile belirlenen elektriksel iletkenlik, mobilite, taşıyıcı yoğunluğu değerleri ve elektriksel iletim tipleri Çizelge 5.6'da verilmektedir. Ayrıca tüm filmlerin iletkenlik, taşıyıcı yoğunluğu ve mobilite değerlerinin grafiksel değişimleri de Şekil 5.26-28'de gösterilmektedir. Çizelge 5.6 ve Şekil 5.26-28 incelendiğinde, ZnO filminin elektriksel özellikleri üzerinde Co elementinin önemli bir etki yarattığı belirlenmiştir. Çizelge 5.6'dan ZnO filminin elektriksel iletkenlik değerinin % 6 ve % 9 Co katkı oranlarında üretilen Z1 ve Z2 filmlerinde önemli derecede değişmediği, fakat % 12 Co katkı oranının (Z3) ~10 katlık bir azalma etkisi yarattığı saptanmıştır. Bilindiği gibi Co elementi Zn elementine göre daha kolay oksijen tutma özelliğine sahiptir. Bu durum Co elementinin yapıya girmesi ile birlikte serbest elektron yoğunluğunun azalmasına ve dolayısıyla iletkenlik değerinin düşmesine sebep olabilir. Ayrıca kristal yapıda oluşan kusurların ve saçılma merkezlerinin yük taşıyıcılarının mobilitesini etkilemesi bir başka deyişle yapıdaki deformasyona bağlı saçılmalar da, Z3 filmlerinin iletkenliklerinin azalmasına sebep olabilir. Şekil 5.27'de görüldüğü gibi Co katkısı ile taşıyıcı yoğunluğu değerleri azalmaktadır. Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'te verilen ZnO:Co filmlerinin X-ışını kırınım desenlerindeki kaymalardan ve optik geçirgenlik spektrumlarında belirli dalgalarda gözlenen soğurma kenarlarından, Co^{+2} iyonlarının wurtzite ZnO yapısını değiştirmeden Zn^{+2} iyon sitelerinin yerine geçtiği belirlenmiştir. Ayrıca ZnO:Co filmlerinin kristal yapısında kobalta ait faza rastlanmamıştır, fakat yapılan elemental analizde filmlerin yapısında Co elementinin olduğu ve O fazlalığının meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu iki durum göz önüne alınarak, Zn^{+2} iyonlarının yerine geçen Co^{+2} iyonlarının yapıda var olan oksijen atomları ile bağ yaparak iletim bandındaki elektron yoğunluğunun azalmasına sebep olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca Co katkısı ile taşıyıcı konsantrasyonu ve iletkenlikteki değişim şöyle de açıklanabilir: ZnO filmlerinin içerisine giren Co elementinin yük durumu +2 veya +3 olabilir. Ayrıca Neogi ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada da belirtildiği gibi, Co katkı elementi nötr kusurlar da oluşturabilir. Nötr Co atomları taşıyıcı konsantrasyonuna katkı sağlamaz ve böylece elektriksel olarak aktif olmayan noktasal kusurlar olarak davranırlar (Negoi, S.K. et al., 2009). Buradan yola çıkarak, özellikle % 12 Co katkılı Z3 filminde iletkenlik ve taşıyıcı yoğunluğu değerlerinin düşmesinin

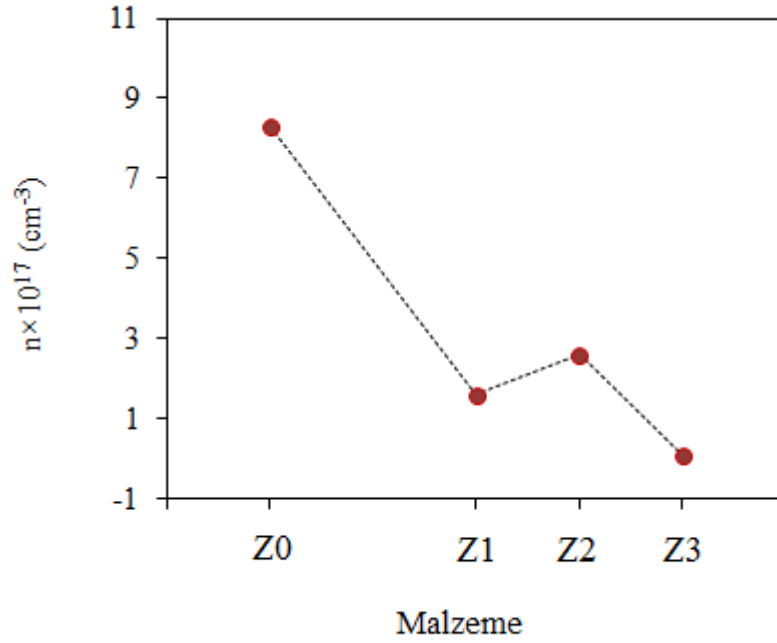
elektriksel olarak aktif olmayan Co atomlarından da kaynaklanabileceğini söyleyebiliriz.

Çizelge 5.6. ZnO:Co filmlerinin elektriksel iletkenlikleri, mobiliteleri, taşıyıcı yoğunlukları, taşıyıcıların ortalama serbest yol değerleri ve elektriksel iletim tipleri.

Malzeme	σ (Ωcm) ⁻¹	μ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	n (cm^{-3})	l (nm)	İletim Tipi
Z0	$2,33 \times 10^{-2}$	$2,09 \times 10^{-3}$	$8,33 \times 10^{17}$	2,51	n
Z1	$2,78 \times 10^{-2}$	$1,29 \times 10^{-2}$	$1,61 \times 10^{17}$	8,96	n
Z2	$4,22 \times 10^{-2}$	$1,22 \times 10^{-2}$	$2,59 \times 10^{17}$	9,91	n
Z3	$5,26 \times 10^{-3}$	$3,85 \times 10^{-2}$	$1,02 \times 10^{16}$	10,6	n



Şekil 5.26. ZnO:Co filmlerinin elektriksel iletkenliklerinin grafiksel değişimi.

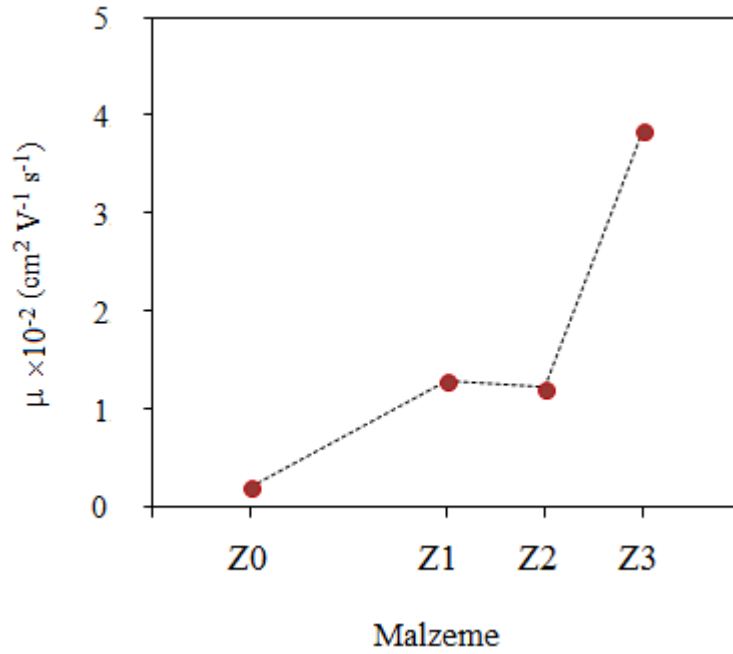


Şekil 5.27. ZnO:Co filmlerinin taşıyıcı yoğunluklarının grafiksel değişimi.

ZnO:Co filmlerinin mobilite değerlerinin grafiksel değişimi Şekil 5.28’de verilmektedir. Şekil 5.28’de Z0 filminin mobilite değerinin düşük olduğu, ancak yapıya giren Co elementinin etkisi ile birlikte arttığı görülmektedir. Ancak genel olarak tüm ZnO:Co filmlerinin mobilite değerlerinin literatüre göre düşük olduğu belirlenmiştir (Park, et.al., 2006; Choi and Kim, 2007). Bilindiği gibi mobilite, taşıyıcıların kristal örgünün çeşitli kusurları tarafından saçılması ile belirlenir. Örgü titreşimleri, tane sınırları, iyonlaşmış safsızlık atomları ve nötr safsızlık atomları tarafından saçılma olayları yarıiletken malzemelerin sıcaklığına ve taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı olarak baskınlaşır. Bu saçılma olayları taşıyıcıların ortalama serbest yollarını sınırlar ve böylece mobilite değerlerinin değişmesine sebep olurlar. ZnO:Co filmlerinde taşıyıcıların ortalama serbest yol (l) değerlerini hesaplamak için,

$$l = \hbar (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \frac{\mu}{e} \quad (5.3)$$

şeklinde verilen ifade kullanılmıştır ve değerler Çizelge 5.6'da verilmektedir (Ferro, et. al., 2001). Çizelge 5.6 incelendiğinde, Z0 filmi için ortalama serbest yol değerinin küçük olduğu ve yapıya Co elementinin girmesi ile birlikte değerlerde düzenli bir artış olduğu dikkat çekmektedir. Bilindiği gibi mobilite ortalama serbest yola doğrudan bağlıdır. Buradan yola çıkarak, Co katkısı ile mobilite değerlerindeki artışın, taşıyıcıların ortalama serbest yol değerlerinin artmasından dolayısıyla saçılma olaylarının azalmasından kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz.



Şekil 5.28. ZnO:Co filmlerinin mobilite değerlerinin grafiksel değişimi.

ZnO:Co filmlerinin literatüre göre düşük mobilite değerleri yukarıda bahsedildiği gibi çeşitli saçılma olaylarından kaynaklanabilir. Hangi saçılma olayının mobilite üzerinde daha etkin olduğunu belirlemek güçtür. Ancak ortalama serbest yol ve tane boyutu değerlerine bakılarak, polikristal malzemelerde tane sınırlarından saçılma olayının baskın olup olmadığı belirlenebilir. Taşıyıcıların ortalama serbest yolu filmlerin tane boyutundan küçük ise, tane sınırları tarafından saçılma olayı ihmal edilebilecek kadar küçük olur (Tahar and Tahar, 2002). Çizelge 5.3 ve 5.6'da verilen sırası ile tane boyutu (D) ve ortalama serbest yol (l) değerleri kıyaslandığında, ZnO:Co

filmlerinin tane boyutu değerlerinin ortalama serbest yol değerlerinden büyük olduğu görülmektedir. Bu durum, taşıyıcıların tane sınırlarından saçılma olaylarının olasılık olarak çok düşük olduğunu ve mobilitayı azaltma yönündeki katkısının oldukça az olduğunu göstermektedir. Buradan yola çıkarak ZnO:Co filmlerinin düşük mobilita değerinin esas olarak iyonlaşmış ve/veya nötr safsızlık merkezlerinden kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Daha önceden belirtildiği gibi, ZnO:Co filmlerinin fotoluminesans ve sıcaklığa bağlı öz direnç ölçümlerinden tüm filmlerin yapısında çeşitli sığ ve derin tuzakların olduğunu bilmekteyiz. Bu kusurların, taşıyıcılar için birer saçılma merkezi olarak davrandığını ve mobilita değerlerinin azalmasında etkin rol aldıklarını düşünmekteyiz. Ayrıca yukarıda belirtildiği gibi elektriksel olarak aktif olmayan nötr Co atomları da mobilita değerlerinin değişmesinde etken olabilir. ZnO:Co filmlerinin düşük mobilita değerleri, serbest taşıyıcıların örgü titreşimleri tarafından saçılmalarından da kaynaklanabilir. Ayrıca yüzey saçılmalarının da mobilita değerlerinin düşük olmasına neden olduğu bilinmektedir (Zhu, et.al., 2008).

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

6.1. Sonuçlar

Bu çalışmada katkısız ve farklı oranlarda Co katkılı ZnO filmleri ultrasonik kimyasal püskürtme (UKP) tekniği ile üretilmiş ve yapısal, optiksel, yüzeysel ve elektriksel özellikleri incelenerek katkı elementi miktarının etkisi araştırılmıştır.

Günümüzde teknolojik uygulamalarda maliyeti yüksek ve üretimi zor olan tek kristal filmlere alternatif olarak polikristal filmler gösterilmektedir. Teknolojik uygulamalarda kullanılacak olan polikristal filmleri basit ve ekonomik bir üretim tekniği ile yüksek kristalleşme seviyesine ve uygun fiziksel özelliklere sahip olarak üretmek, araştırma/geliştirme çalışmalarında en büyük amaç haline gelmiştir. Bu çalışmada ZnO:Co filmlerini üretmek için diğer üretim teknikleri arasında basit ve ekonomik olmasıyla dikkat çeken UKP tekniği kullanılmıştır. UKP tekniği ile üretilen filmlerin kalitesi püskürtme hızı, taban sıcaklığı, taşıyıcı gaz, püskürtme süresi, katkı türü ve miktarı, püskürtme başlığı ile taban arasındaki uzaklık, çözelti molaritesi gibi deney parametrelerine sıkı bir şekilde bağlıdır. Bu çalışmada deney parametresi olarak farklı oranlarda Co elementinin katkılanması seçilmiş ve bu üretim parametresinin filmlerin oluşumunda ve fiziksel özelliklerinde oldukça büyük bir etkiye sahip olduğu görülmüştür.

Teknolojik uygulamalarda kullanılacak yarıiletken filmlerin kalınlıkları elektrik, optik, yapısal ve yüzeysel özellikleri önemli derecede etkilediği için, üretilen filmlerin kalınlıklarının hassas olarak belirlenmesi gerekir. Bu çalışmada ZnO:Co filmlerinin kalınlıkları spektroskopik elipsometri tekniği ve Cauchy-Urbach dispersiyon modeli kullanılarak yüksek duyarlılıkla belirlenmiştir. Tüm filmler için spektroskopik elipsometre cihazı ile elde edilen deneysel ve teorik Ψ değerleri arasındaki uyumun iyi olduğu, ancak değerler arasında küçük sapmalar olduğu görülmüştür. Bu sapmaların; filmlerin üretilmesinde kullanılan üretim tekniğinden, taban olarak kullanılan geçirgen

cam tabanlardan kaynaklanan geri yansımalarından, filmlerin depolarizasyon etkilerinden, yüzeylerindeki pürüzlülüğünden, tane sınırlarından ve yüzey morfolojilerinden kaynaklanabileceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca Co katkı elementinin etkisi ile ZnO filmlerinin kalınlık değerlerindeki artışın; Zn elementinin Co elementine göre düşük buharlaşma sıcaklığından dolayı Co elementinin filmlerin büyüme hızını artırmasından kaynaklanabileceği saptanmıştır. ZnO:Co filmlerinin EDS spektrumlarının incelenmesi sonucunda, beklenildiği gibi Zn, O ve Co elementlerinin üretilen katı filmlerde mevcut olduğu, Co elementinin beklenilenden düşük oranlarda yapıya girdiği ve Z2 filmleri hariç diğer katkılı filmlerde O fazlalığının olduğu belirlenmiştir. Bu sonuca dayanarak, Co ilavesi ile Zn eksikliği ve O fazlalığının oluşmasından dolayı Co elementinin akseptör etkisi yaratabileceği sonucuna varılmıştır.

ZnO:Co filmlerinin yapısal özelliklerini incelemek için XRD desenleri alınmıştır. Bu desenler yardımı ile filmlerin kristalleşme seviyeleri araştırılmış ve bazı yapısal parametreler hesaplanmıştır. XRD desenlerinin incelenmesi sonucunda, tüm filmlerin polikristal yapıda oluştuğu ve hekzagonal wurtzite ZnO kristal sistemine sahip oldukları belirlenmiştir. Ayrıca katkısız Z0 filminin kristalleşme seviyesinin iyi olduğu ve yapıya Co elementinin girmesi ile birlikte yapıdaki oksijen fazlalığından dolayı zemin şiddetlerinde artış olmasına rağmen yüksek kristalleşme seviyesine sahip filmlerin üretildiği saptanmıştır. ZnO:Co filmlerinin tercihli yönelimlerini araştırmak amacıyla XRD desenleri üzerinde görülen her bir pik için *TC* yapılanma katsayıları hesaplanmıştır. Z0 filmlerinin (002), (101) ve (102); Z2 ve Z3 filmlerinin ise (100), (002) ve (101) ZnO yönlerinde baskın büyüme yönelimlerine sahip oldukları ve belirtilen yönlerde tanelerin çok olduğu saptanmıştır. Z1 filminin ise (002) yönünde bir büyüme ve tercihli yönelim sergilediği belirlenmiştir. Buradan Co elementinin filmlerin büyüme yönlerini değiştirdiği sonucuna ulaşılmıştır. Hekzagonal yapıda oluşan ZnO:Co filmlerinin örgü sabitlerinin ve *c/a* oranlarının ASTM kartlarında verilen değerler ile uyumlu oldukları saptanmıştır. Ayrıca ZnO filmlerinin tane boyutu, dislokasyon yoğunluğu ve makro gerilme değerleri üzerinde Co elementinin önemli bir etki yarattığı belirlenmiştir. Z1 filminin tane boyutundaki azalmanın ve dislokasyon yoğunluğundaki artışın, yapıya giren Co atomlarının kararsız oksijenler ile bağ yapmasından ya da tane sınırlarına ara durum atom olarak yerleşmesinden

kaynaklanabileceği sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca filmlerin oluşumu esnasında meydana gelen reaksiyonlar sonucu kristal yapıda oluşan kusurların, kullanılan amorf cam tabanın ya da ara durum oksijen veya Co atomlarının gerilmelere sebep olabileceği saptanmıştır. Sonuç olarak, % 6 Co katkı oranının ZnO filmlerinin kristalleşme seviyesi üzerinde en olumlu etkiyi yarattığı ve çözülebilirlik limit (solubility limit) değeri olduğu sonucuna varılmıştır.

Teknolojik uygulamalarda kullanılacak olan yarıiletken malzemelerin önemli bir optiksel parametresi malzemelerin yasak enerji aralığıdır. Bu çalışmada üretilen ZnO:Co filmlerinin teknolojik uygulama potansiyelini araştırmak amacı ile geçirgenlik spektrumları alınmış ve bant aralıklarını belirlemek için optik metot kullanılmıştır. ZnO:Co filmlerinin geçirgenlik spektrumlarının incelenmesi sonucunda, ZnO filmlerinin geçirgenlik değerlerinin yapıya giren Co elementinin etkisi ile belirgin bir şekilde azaldığı görülmüştür. Bu değişimin, Co katkısı ile filmlerin optik yoğunluk değerlerinin artmasından, filmlerin iç kısımlarındaki ve/veya yüzeylerindeki saçılma yoluyla oluşan kayıplardan, Co katkılı filmlerde yüzeyde yığılma şeklindeki oluşumlardan ve/veya taneli yapılanmadan ve katkılama ile oluşan kristal kusurları tarafından fotonun saçılmasındaki artıştan kaynaklanabileceği sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca ZnO filmleri için uzun dalgaboylarında geçirgenlik değerlerinde gözlenen dalgalanmaların film-hava ve/veya film-taban ara yüzeylerinde gerçekleşen çoklu yansımalarından kaynaklanabileceği saptanmıştır. Co katkılı ZnO filmlerinde 655 nm, 600 nm ve 556 nm dalgaboyu değerlerinde Co^{+2} iyonlarının Zn^{+2} iyon sitelerini işgal ettiğini gösteren karakteristik soğurma kenarlarının oluştuğu belirlenmiştir. Bu soğurma kenarlarının tetrahedral konumdaki Co^{+2} iyonlarının ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^2E({}^2G)$, ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^2T_1({}^4P)$, ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^2A_1({}^4G)$ şeklinde verilen d-d geçişleri ile ilişkili olduğu sonucuna varılmıştır. ZnO:Co filmleri için $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafikleri çizilerek, tüm filmlerin direkt bant aralıklı yarıiletkenler oldukları ve bu özelliklerinden dolayı teknolojik uygulamalarda avantajlı olacakları belirlenmiştir. Z0, Z1, Z2 ve Z3 filmlerinin yasak enerji aralıkları optik metot kullanılarak sırası ile 3,26 eV, 2,97 eV, 2,87 eV ve 2,85 eV olarak bulunmuştur. Buradan yapıya Co elementinin girmesi ile birlikte soğurma kenarlarında kırmızıya kayma olduğu ve yasak enerji aralığı

değerlerinin azaldığı saptanmıştır. Bu değişimin, ZnO'in bant elektronları ile lokalize olmuş Co^{+2} iyonlarının d orbitalindeki elektronları arasındaki sp-d değiş tokuş etkileşiminden kaynaklanabileceği belirlenmiştir. Ayrıca Co_{Zn} ve Zn boşluğu gibi noktasal kusurların yüksek deformasyon yaratabileceği, bant kenarlarını bozabileceği ve bant sarkmalarına neden olabileceği saptanmıştır. ZnO:Co filmlerinin kırılma indisi (n) ve sönüm katsayısı (k) olarak bilinen optik sabitleri spektroskopik elipsometri tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Kırılma indisi spektrumlarından, ZnO filmlerinin kırılma indisi değerlerinin Co elementinin yapıya girmesi ile birlikte azaldığı belirlenmiştir. Bu değişimin, Co katkılı ZnO filmlerinde tanelerin paketlenme yoğunluğunun azalmasından ve Co elementinin elektronların kutuplanma kabiliyetini düşürmesinden kaynaklanabileceği saptanmıştır. Sönüm katsayısı spektrumlarından ise, Co elementinin sönüm katsayısı değerlerinin azalmasına neden olduğu belirlenmiş ve katkısız ZnO filmleri için çalışılan dalgaboyu aralığında safsızlıklar ya da tuzaklar tarafından soğurma olaylarının yüksek sönüm katsayısı değerlerine sebep olabileceği sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca ZnO:Co filmlerinin oda sıcaklığında alınan fotoluminesans (FL) spektrumları incelenerek, kristal yapının ve doğal kusurların fotoluminesans üzerindeki etkisi araştırılmıştır. ZnO filminin FL spektrumunda gözlenen malzeme yüzeyinden yansımaları temsil eden Rayleigh saçılma piklerinin Co katkısı ile yayvanlaştığı görülmüştür. Bu durumun, Co katkılı filmlerin yüzeylerindeki baskın taneli yapıların yüzey düzgünlüğünü bozmasından kaynaklanabileceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca ZnO filminin FL spektrumundan zayıf bir UV emisyon pikinin yanında; farklı şiddet ve genişliklerde mavi, yeşil ve turuncu emisyonları temsil eden pikler tespit edilmiştir. Görünür emisyonların incelenmesi sonucunda; yapıda ara durum Zn atomlarının, oksijen boşluklarının, çinkonun yerine geçen antisite oksijenin ve ara durum oksijenin bulunduğu ve yasak bölgeye dağılımlarının farklı olduğu saptanmıştır. Yapıya Co elementinin girmesi ile birlikte emisyon piklerinin pozisyon olarak değişmediği, ancak şiddetlerinde önemli derecede bir artış olduğu saptanmıştır. Buna dayanarak Co elementinin kusur yoğunluğunu artırma etkisi yaratabileceği sonucuna varılmıştır.

ZnO:Co filmlerinin yüzey özelliklerini incelemek ve yüzey pürüzlülükleri hakkında fikir sahibi olmak için FESEM ve AKM görüntüleri alınmıştır. Tüm tabakaların FESEM ve AKM görüntülerinin incelenmesi sonucunda, filmleri üretmek

için kullandığımız UKP tekniğinin filmlerin yüzey özelliklerini önemli derecede etkilediği saptanmıştır. Genel olarak bu teknikle üretilen filmlerin tam olarak homojen bir yüzeye sahip olmadıkları ve diğer vakumlu üretim teknikleri ile üretilen filmlere göre yüzey pürüzlülüklerinin yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca taban olarak kullandığımız camın yüzeyinde bulunan çukur ya da vadi şeklindeki bölgelerin yüzeye gelen atom ya da atom grupları için büyüme merkezi olabilecekleri ve bu durumun da film yüzeyinin homojenliğini ve düzgünlüğünü etkilediği saptanmıştır. Filmlerin büyüme mekanizmasında Co katkı elementinin önemli bir etkisinin olduğu ve bu durumun da yüzey özelliklerini önemli derecede etkilediği belirlenmiştir. Bu yüzden Co katkı oranlarının çok iyi seçilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır. Film yüzeylerinde oluşan çok parlak ve beyaz bölgelerin film oluşumu esnasında meydana gelen kimyasal reaksiyona bağlı olduğu ve üretim esnasında çöktürülen yüzey kirliliklerinin ve yüzeydeki süreksizliğin (tane boşlukları) de yüzey homojenliğini etkilediği belirlenmiştir. Ayrıca ZnO filminin yüzey pürüzlülük değerlerinin Co elementinin yapıya girmesiyle birlikte azaldığı görülmüştür. Bu durumun yüzeyde oluşan tanelerin boyutlarının ve yüksekliklerinin Co katkısı ile azalmasından, film yüzeylerinde tane boşluklarının daha az olmasından ve tanelerin yüzeye yükselti olarak daha homojen dağılmasından kaynaklanabileceği sonucuna varılmıştır.

Üretilen yarıiletken filmlerin teknolojik uygulamalarda kullanılabilirliğini belirleyen en önemli parametrelerden bir diğeri elektriksel özellikleridir. Bu çalışmada ZnO:Co filmlerinin elektriksel özdirenç değerlerinin sıcaklığa bağımlılığını incelemek ve yasak bölge içerisine dağılmış sığ tuzakların varlığını belirlemek amacıyla sıcaklığa bağlı direnç ölçümleri alınmıştır. Tüm filmlerde düşük sıcaklıklarda artan sıcaklıkla birlikte iletkenlik değerlerinin hafifçe arttığı, ancak yüksek sıcaklıklara doğru gidildikçe iletkenlik değerlerinde keskin bir artışın olduğu belirlenmiştir. Ayrıca $\ln \sigma - 10^3/T$ değişim grafikleri çizilerek farklı sıcaklık bölgelerinde aktivasyon (E_a) ve donör gibi davranan sığ tuzakların enerji (E_t) değerleri hesaplanmıştır. ZnO filmlerinde yasak bölgeye dağılmış 1,23 meV, 44,8 meV ve 267 meV enerji değerlerine sahip üç farklı tuzak seviyesinin bulunduğu saptanmıştır. Co elementinin yapıya girmesi ile birlikte ZnO filmlerinin hem aktivasyon enerjilerinin hem de donör gibi davranan tuzak enerjilerinin arttığı belirlenmiştir. Bu artışın Co katkısı ile yapıda oluşan doğal kusurların (boşluklar,

ara durumlar, oksijen konumuna yerleşmiş Zn atomları gibi) yasak bölgedeki dağılımlarının ve/veya tuzak yoğunluklarının değişmesinden kaynaklanabileceği sonucuna varılmıştır. ZnO:Co filmlerinin Van der Pauw tekniğine dayalı oda sıcaklığındaki Hall ölçümlerinden n-tipi malzemeler oldukları belirlenmiştir. Ayrıca Hall ölçümlerinden faydalanarak elektriksel iletkenlik, taşıyıcı yoğunluğu ve mobilite değerleri hesaplanmış ve ZnO filmlerinin elektriksel özellikleri üzerinde Co elementinin önemli bir etki yarattığı saptanmıştır. ZnO filmlerinin elektriksel iletkenlik değerlerinin özellikle % 12 Co katkı oranında ~10 katlık bir azalma gösterdiği belirlenmiştir. İletkenlikteki bu azalışın Zn^{+2} iyonlarının yerine geçen Co^{+2} iyonlarının yapıda var olan oksijen atomları ile bağ yaparak iletim bandındaki elektron yoğunluğunun azalmasından ve yapıdaki deformasyona bağlı saçılmalardan kaynaklanabileceği sonucuna varılmıştır. Bu görüşün Hall ölçümleri ile de doğrulandığı ve beklenildiği gibi Co elementinin etkisi ile taşıyıcı yoğunluklarının azaldığı saptanmıştır. Ayrıca özellikle % 12 Co katkılı Z3 filmlerinde iletkenlik ve taşıyıcı yoğunluğu değerlerinin düşmesinin elektriksel olarak aktif olmayan Co atomlarından da kaynaklanabileceği saptanmıştır. ZnO:Co filmlerinin mobilite değerlerinin incelenmesi sonucunda ise, Z0 filmlerinin düşük mobilite değerlerinin yapıya Co elementinin girmesi ile birlikte arttığı ve genel olarak tüm filmlerin mobilite değerlerinin literatüre göre düşük olduğu belirlenmiştir. Bu değişimi aydınlatmak adına tüm filmler için serbest taşıyıcıların ortalama serbest yol değerleri hesaplanmış ve Co elementinin etkisi ile değerlerde düzenli bir artış olduğu saptanmıştır. Buradan yola çıkarak, Co katkısı ile mobilite değerlerindeki artışın, taşıyıcıların ortalama serbest yol değerlerinin artmasından dolayısıyla saçılma olaylarının azalmasından kaynaklanabileceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca ZnO:Co filmlerinin tane boyutu değerlerinin ortalama serbest yol değerlerinden büyük olduğu ve taşıyıcıların tane sınırlarından saçılma olaylarının mobiliteyi azaltma yönündeki etkisinin oldukça az olduğu saptanmıştır. Dolayısıyla ZnO:Co filmlerinin mobilite değerlerindeki azalışın daha çok iyonlaşmış ve/veya nötr safsızlık merkezlerinden kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Ayrıca ZnO:Co filmlerinin düşük mobilite değerlerinin, serbest taşıyıcıların örgü titreşimleri tarafından saçılmalarından ve/veya yüzey saçılmalarından da kaynaklanabileceği saptanmıştır.

6.2 Tartışma

Bu çalışmada ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile farklı Co katkı oranlarında üretilen ZnO:Co filmlerinin fiziksel özelliklerinin Co katkı oranına bağlı olarak bir takım değişiklikler gösterdiği belirlenmiştir.

Bu çalışmada filmleri çöktürmek için taban olarak mikroskop camlar kullanılmıştır. Mikroskop cam yerine Si, kuartz gibi tabanların kullanılması halinde filmlerin fiziksel özelliklerinin daha iyi olacağını ve böylece daha kaliteli filmler elde edilebileceğini düşünmekteyiz.

Teknolojik uygulamalarda kullanılacak yarıiletken filmlerin maliyeti düşürmek açısından basit ve ekonomik bir üretim tekniği ile üretilmesi oldukça önemlidir. Buradan yola çıkarak bu çalışmada ZnO:Co filmlerini üretmek için araştırma/geliştirme çalışmaları için uygun ve diğer üretim teknikleri arasında ekonomik ve geniş yüzeylere uygulamasının kolay olmasıyla dikkat çeken UKP tekniği kullanılmıştır. Bu teknik ile üretilen yarıiletken filmlerin fiziksel özellikleri püskürtme hızı, taban sıcaklığı, taşıyıcı gaz, püskürtme süresi, katkı türü ve miktarı, püskürtme başlığı ile taban arasındaki uzaklık gibi üretim parametrelerine güçlü bir şekilde bağlıdır. Bu yüzden daha kaliteli ZnO:Co filmleri üretmek için püskürtme parametreleri değiştirilerek, optimum üretim şartlarının belirlenmesini sağlayacak araştırma/geliştirme çalışmaları yapılabilir. Özellikle akseptör olarak davranacağını düşündüğümüz Co elementinin katkı miktarı artırılarak p-tipi ZnO üretilbileceği kanaatindeyiz. Ayrıca kaliteli filmler elde etmek ve fiziksel özelliklerini iyileştirmek için, filmler uygun metal buharında, azot veya hidrojen atmosferinde ya da termal olarak tavlama işlemine tabi tutulabilir.

Sonuç olarak; bu çalışmada ZnO filmlerine göre daha düşük optik bant aralığına sahip Co katkılı ZnO filmlerinin üretilmiş olması, bu filmlerin gün ışığında fotoaktif hale gelmesini sağlayacağı için özellikle fotokatalizör uygulamalarında kullanılabileceği fikrini akla getirmektedir. Teknolojik uygulamalarda önemli bir yeri olan polikristal yarıiletken film üretimine yönelik bu çalışma, özellikle maliyet açısından pahalı vakumlu sistemlere alternatif ZnO filmlerinin üretilmesi ve Co katkılama imkanı ile

özelliklerinin değiştirilmesine olanak sağlaması açısından önem arz etmektedir. Ayrıca bu çalışma gelecekte ZnO filmlerinin Co elementi ile katkılanarak manyetik özelliklerinin incelenmesi ve manyetik uygulamalarda kullanım potansiyelinin araştırılması üzerine yapılacak çalışmalar için alt yapı oluşturması açısından da ayrı bir öneme sahiptir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Acosta, D.R., Castaneda, A., Lopez-Suarez, A., Guillen-Santiago, A., 2009, Cobalt-doped zinc oxide thin solid films deposited by chemical spray techniques on silicon (100) substrates: The effects of the [Co]/[Zn] ratio on the morphological and physical properties, *Physica B*, 404, 1427-1431 p.
- Akaltun, Y., 2006, CdSe, ZnSe ve $Cd_xZn_{1-x}Se$ yarıiletken ince filmlerinin sılar tekniği ile büyütülmesi yapısal, optik ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi, Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 14 s.
- Akkoyunlu, O., 2000, Çinko oksit yarıiletken birleşimin elektriksel ve optik özellikleri, Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 30 s.
- Aksoy, S., 2006, Kalay katkılı ZnO ince filmlerin bazı fiziksel özellikleri, Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 40 s.
- Akyüz, İ., 2005, CdO Filmlerinin bazı fiziksel özellikleri üzerine Al katkılama ve tavlama işlemlerinin etkileri, Doktora tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 119 s.
- Akyüz, İ., 2000, Püskürtme tekniği ile elde edilen $Zn_{1-x}Cd_xS$ filmlerinin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Osmangazi Üniversitesi.
- Al-Ani, S.K.J., Makadsi, M.N., Al-Shakarchi, I.K. and Hogarth, C.A., 1993, Preparation, structural, optical and electrical properties of $CdTe_{1-x}S_x$ system, *Journal of Material Science*, 28, 251-258 p.
- Arabacı, E., 2001, ZnS Yarıiletken bileşiminin spray pyrolysis yöntemi ile elde edilmesi, Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 80 s.
- Arslan, T., 2010, X-ışınları ve kullanım alanları, Gazi Üniversitesi, Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Bölümü Fizik Eğitim Anabilim Dalı, 5 s.
- Askeland, D.R. 1998, Malzeme bilimi ve mühendislik malzemeleri, (Çev. M. Erdoğan), Cilt 2, Nobel Yayın Dağıtım Ltd. Şti., Ankara, 712 s.
- Aybek, Ş., $Zn(In_2S_3)S$ yarıiletken filmlerinin bazı fiziksel özellikleri, Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 45 s.
- Bahadur, N., Srivastava, A.K., Kumar, S., Deepa, M., Nag, B., 2010, Influence of cobalt doping on the crystalline structure, optical and mechanical properties of ZnO thin films, *Thin Solid Films* 518, 5257–5264 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bacaksiz, E., Aksu, S., Basol, B.M., Altunbaş, M., Parlak, M., Yanmaz, E., 2008, Structural, optical and magnetic properties of $Zn_{1-x}OCo_xO$ thin films prepared by spray pyrolysis, 516, 7899-7902 p.
- Beiser, A., 1997, Modern Fiziğin Kavramları, (Çev. G. Önengüt), Akademi Yayınları, İstanbul, 65 s.
- Belgazi, Y., Aouaj, M.A., Yadari, M.E., Schmerber, G., Ulhad-Bouillet, C., Leuvrey, C., Colis, S., Abd-lefdil, M., Berrada, A., Dinia, A., 2009, Microelectronics Journal, 40, 265-267 p.
- Benramdane, S. and Benhaoua, B., 2012, Influence of substrate temperature and Cobalt concentration on structural and optical properties of ZnO thin films prepared by Ultrasonic spray technique, Superlattices and Microstructures, 52, 807-815 p.
- Brihi, N., Takkouk Z., Bouaine, A., 2007, Laser annealing effects on the structural, optical and magnetic properties of sputtered $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ thin film, Materials Science and Engineering B, 145, 6–10 p.
- Blood, P. and Orton, J., 1992, The electrical characterization if semiconductor: majority carriers and electron states, N.H. March, Ed. Academic Press, London.
- Bölükdemir, M.H., 2007, Sodyum klorür ve potasyum klorürün optik uyarmalı lüminesans (OSL) kinetiği, Doktora tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 9 s.
- Castro, H., Galvis, J., Castro, S., 2011, Automated setup for Van der Pauw hall measurement, IEEE transactions on instrumentation and measurement, 60, 1.
- Choi, C.H., Kim, S.H., 2007, Characterizations of ferromagnetic $Zn_{1-x}Co_xO$ thin films grown on Al_2O_3 (0001) by reactive radio-frequency magnetron sputtering coupled with post-growth annealing, Thin Solid Films, 515, 2864–2871 p.
- Connoly, R., 2003, Introduction to x-ray powder diffraction, Springer.
- Cullity, B.D., 1978, Elements of X-Ray diffraction, Addison-Wesley Publishing (2nd Ed.), Massachusetts, USA.
- Cullity B.D. 1996, X ışınlarının difraksiyonu, (Çev. A. Sümer), İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul, Türkiye, 664 s.
- Cullity, B.D., ve Stock, S.R., 2001, Elements of X-ray diffraction (3rd ed.), Prentice Hall.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Çağlar, Y., 2013"Sol-gel derived nanostructure undoped and cobalt doped ZnO: Structural, optical and electrical studies, Journal of Alloys and Compounds, 560, 181–188.
- Demirselcuk, B. ve Bilgin, V., 2013, Ultrasonically sprayed ZnO:Co thin films: Growth and Characterization”, Applied Surface Science, 273, 478-483.
- Dietl, T., 2007, Journal of Physics condensed matter. 19, 165-204 p.
- Dikici, M., 1993, Katıhal fiziğine giriş, On Dokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun, Türkiye.
- Durlu, T.N., 1992, Katıhal fiziğine giriş, Bilim yayınları, Ankara.
- El Mir, L., Ben Ayadi, Z., Saadoun, M., Djessas, K., Von Bardeleben, H.J., Alaya, S., 2007, Preparation and characterization of n-type conductive (Al, Co) co-doped ZnO thin films deposited by sputtering from aerogel nanopowders, Applied Surface Science, 254, 570-573 p.
- Elilarassi, R. and Chandrasekaran, 2011, Microstructural and photoluminesans properties of Co-doped ZnO films fabricated using a simple solution growth methos, Material Science in Semiconductor Processing, 14, 179-183 p.
- Fahrenbruch, A.L., 1997, II-VI Compounds in solar energy conversion, Jornal of Crystial Growth, 39, 73-91 p.
- Fan.H.J., Scholz, R., Kolb, F.M., Zacharias, M., Gösele, U., Heyroth, F., Eisenschmidt, C., Hempel, T., Christen, J., 2004, On growth mechanism and optical properties of ZnO multi-layer nanosheers, Applied Physics A, 79 (8), 1895-900 p.
- Fan, J.C., Sreekanth, Xie, Z., Chang, S.L., Rao, K.V., 2013, p-type ZnO material:Theory, growth, properties and devices, Progress in Material Science, 58, 874-985 p.
- Fazio, E., Patane, S., Mezzasalma, A.M., Mondio, G., Neri, F., Trusso, S., 2013, Structural and optical properties of pulsed laser deposited ZnO thin films, Current Applied Physics, 13, 710-716 p.
- Ferro, R., Rodriguez, J.A., Vigil, O., and Morales-Acevedo, A., 2001, Chemical composition and electrical conduction meshanism for CdO:F thin films deposited by spray pyrolysis, Material Science and Engineering, B87, 83-86 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Fox, M., 2001, Optical properties of solids, Oxford master series in condensed matter physics, Oxford University Press, 305 s.
- Godbole, B., Badera, N., Shrivastav, S.B. and Ganesan, 2009, A simple chemical spray pyrolysis apparatus for thin film preparation, V., Journal of instrument society of India, 39, 1, 42-45 p.
- Goldstein, J.I. and Yakowitz, H., 1975, Practical scanning electron microscope, Plenum Press, New York, 582 p.
- Gomi, N., Oohira, K., Ozaki, M., Koyano, M., 2003, Photoluminescent and structural properties of precipitated ZnO fine particles, Journal of Applied Physics, 42, 481-5 p.
- Gould, R.D. ve Rahman, M.S., 1981, Power-law currents in some ZnO-Sn composite materials, Applied Physics, 14, 79-89 p.
- Goyal, D.J., Agashe, C., Takwale, M.G., Marathe, B.R. and Bhide, B.G., 1992, Development of transparent and conductive ZnO films by spray pyrolysis, Journal of Material Science, 27, 4705-4708 p.
- Guo, S., Zhang, X., Huang, Y., Li, Y., Du, Z., 2008, Investigation on electronic structures and nature of charge-transfer transition of ZnO:Co with variation of Co content, Chemical Physics Letters, 459, 82-84 p.
- Janotti, A., Van de Walle, C.G., 2006, New insights into the role of native point defects in ZnO, Journal of Crystal Growth, 287, 58-65 p.
- Joseph, B., Gopchandran, K.G., Thomas, P.V., Koshy, P. And Vaidyan, V.K., 1999, A study on the chemical spray deposition of zinc oxide thin films and their structural and electrical properties, Materials Chemistry and Physics, 58, 71-77 p.
- Hall, E.H., 1879, On a new action of the magnet on electric currents, American Journal of Mathematics, 2, 287-292 p.
- Hook, J. R., 1999, Solid state physics”, (Cev., Koksal F.), Litaretur yayıncılık.
- Hurle, D.T.J., Handbook of Crystal Growth, North Holland, Amsterdam, 1993.
- İzci, F., 1996, Spray Pyrolysis metodu ile elde edilen Cd_{1-x}ln_xS filmlerinin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Osmangazi Üniversitesi.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kang, S.J., Shin, H.H., Yoon, Y.S., 2007, Optical and Hall properties of ZnO thin films fabricated by using the pulsed laser deposition method at various oxygen pressures and substrate temperature, Journal of the Korean Physical Society, 51, 183-188 p.
- Kao, K.C. and Hwang, W., 1979, Electrical transport in solids, International Series in the Science of the Solid State, Pergamon Pres, 14, 663 p.
- Karakız, M., 2008, Farklı çözeltiler kullanılarak üretilen ZnO ince filmlerin yapısal ve optik özelliklerinin incelenmesi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 17 s.
- Kılınç, T., 2008, Zn_{1-x}FexS ince filminin fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi.
- Kumar, S., Kumar, R., Singh, D.P., 2009, Swift heavy ion induced modifications in cobalt doped ZnO thin film: Structural and optical properties, Applied Surface Science, 255, 8014-8018 p.
- Kırmızıgül, F., 2008, CdO İnce filmlerinin püskürtme yöntemiyle hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Adana, 97 s.
- Kıbar, G. ve Güvener, N., 2009, Bilim Teknik, Haziran, 78 s.
- Kittel, C., 1996, Introduction to solid state physics, John Wiley & Sons, Inc., USA.
- Köse, S., Atay, F., Bilgin, V., Akyuz, I., 2008, Some physical properties of copper oxide films: The effect of substrate temperature, Materials Chemistry and Physics, 111, 351-358.
- Koşal, M., 2009, Anadolu'da bulunan bazı arkeolojik eserlerin lüminesans yöntemi kullanılarak tarihlendirilmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 10 s.
- Köse, S., 1993, Spray Pyrolysis metodu ile elde edilen Cd_{1-x}Zn_xS filmlerinin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Doktora tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 112 s.
- Krupka, J., 2013, Contactless methods of conductivity and sheet resistance measurement for semiconductors, conductors and superconductors, Measurement Science and Technology, 24, 13p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kul, M., 1996, Cd(In₂S₃)S yarıiletken filmlerinin bazı fiziksel özellikleri, Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Kundakçı, M., 2007. InS, CdS ve InCdS yarıiletken ince filmlerinin silar metodu ile büyütülmesi ve karakterizasyonu. Atatürk Üniversitesi, Yüksek lisans tezi, Erzurum.
- Legaya, G., Markeya, L., Meunier-Prestb, R. and Finota, E. 2007, Measurements of thickness dispersion in bilayers by scanning force microscopy and comparison with spectroscopic ellipsometry analysis, *Ultramicroscopy*, 107, 1111–1117 p.
- Lei, Z., Jian-She, L., Yu-hua, L., Qing, J., 2008, Influence of preparation methods on photoluminescence properties of ZnO films on quartz glass, *Trans.Nonferrous Met. Soc. China*, 18,145-149.
- Li, S., X-Z., 2000, Nitrogen Doped Zinc Oxide Thin Film, M.S. thesis, University of California, 2 p.
- Li, J., Fan H., Chen, Xiaopeng, Cao, Z., 2009, Structural and photoluminescence of Mn-doped ZnO single-crystalline nanorods grown via solvothermal method, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 349, 202-206.
- Li, M., Xu J., Chen, X., Zhang, X., Wua, Y., Li, P., Niu , X., Luo, C., Li, L., 2012, Structural and optical properties of cobalt doped ZnO nanocrystals, *Superlattices and Microstructures* 52, 824–833 p.
- Liu, X., Wu, X., Cao, H., Chang, R.P.H., 2004, Growth mechanism and properties of ZnO nanorods synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition, *Journal Applied Physics*, 95:3, 3141-7.
- Liu, X.C., Shi, E.W., Chen, Z.Z., Zang, H.W., Song, L.X., Huan, W., Yao, S.D., 2006, Structural, optical and magnetic properties of Co-doped ZnO films, *Journal of Crystal Growth*, 296, 136 p.
- Liu, X-C., Shi, E-W., Chen, Z-Z., Chen, B-Y., Huang, W., Song, L-X., Zhou, K-J., Cui, M-Q., Zhi, X., He, B., Wei, S-Q., 2008, The local structure of Co-doped ZnO films studied by X-ray absorption spectroscopy, *Journal of Alloys and Compounds*, 463, 435-439 p.
- Lu, J. G., Chang, P., Fan, Z., 2006, *Mater. Sci. Eng. R*, 52, 49-51.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Major, S., Banerjee, A. ve Chopra, K.L., 1983, Highly transparent and conducting indium-doped zinc oxide films by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 108, 333-340 p.
- Maqsood, A., Islam, M., Ikram, M., Salam, S., Ameer, S., 2012., Synthesis, characterization and hall effect measurements of nano-crystalline ZnO thin films, *Engineering Material*, 510-511, 186-193 p.
- Matare H.F., 1971, Defects electronics in semiconductors, Jhon WileyδSons, Inc., New York, USA, 639 p.
- Matsumura, T. and Sato, Y., 2010, A theoretical syudy on Van der Pauw measurement values of inhomogeneous compound semiconductor thin films, *J. Mod. Phys.*, 1, 340-347 p.
- Mo, C.M., Li Y.H., Liu Y.S., Zhang, Y., Zhang, L.D., 1998, Enhancement effect of photoluminescence in assemblies of nano-ZnO articles/silica aerogels, *Journal of applied physics*, 83, 4389-91 p.
- Mott, N.F., ve Davis, E.A., 1971, *Electronic Process in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, London.
- Mousavi, S.H., Haratizadeh, H., M inae, H., 2011, The effect of morphology and doping on photoluminescence of ZnO nanostructures, *Optics Communications*, 284, 3556-3561 p.
- Nadeem M.Y., Ahmed W. 2000, Optical Properties of ZnS Thin Films, *Turkish Journal Physics*. 24, 651- 659 p.
- Nag, B.R., 1980, *Electron transport in compound semiconductors*, Spinger-Verlag, Berlin, Germany, 461 p.
- Nair, J.P., Jayakrishnan, R., Chaure, N.B. and Pandey, R.K., 1998, Letter to the Editor: In situ Sb-doped CdTe films, *Semiconductor Science end Technology*, 13, 340-344 p.
- Natsume, Y., Sakata, H., 2000, Zinc oxide films prepared by sol-gel spin coating, *Thin Solid Films*, 372: 30–36 p.
- Neamen D., 1997, *Yarıiletken Fiziğine Giriş*, Aktif Yaymevi, 322 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Negoi, S.K., Grosh, R., Paul, G.K., Bera, S.K., Bandyopadhyay, S., 2009, Effect of Co doping on structural, morphological and transport properties of sol-gel AZO thin films, *Journal of Alloys and Compounds*, 487, 269-273 p.
- Omar M.A., 1975, *Elementary solid state physics: Principles and Applications* Addison-Wesley Publishing Company, USA, 669 p.
- Özer, M., 2012, GaAs alltaş üzerine büyütülen epikatmanların elipsometri tekniği ile kalınlıklarının belirlenmesi, *Fizik Projesi, Anadolu Üniversitesi, Fizik Böl.*, 25 s.
- Pamplin, B.R., 1979, Spray Pyrolysis of ternary and quaternary solar cell materials, *Prog. Cryst. Growth Charact.*, 1, 395-403 p.
- Pankove, J.J., 1971, *Optical process in semiconductors*, Prencite-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey.
- Paraguay, D, F., Estrada, L, W., Acosta, N. D.R., Andrade, E. and Yoshida, M.M., 1999, Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 350, 192-202 p.
- Park, K., Lee, J.S., Sung, S., Kim, S., 2002, *Journal of Applied Physics*, 41, 7317 p.
- Park, S.M., Ikegami, T., Ebihara, K., Shin, P.K., 2006, Structure and properties of transparent conductive doped ZnO films by pulsed laser deposition, *Applied Surface Science*, 253, 1522-1527 p.
- Pascu, R. and Dinescu, M., 2010, *Spectroscopic Ellipsometry*, National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Romania, 139 s.
- Patil, P.S., 1999, Versality of chemical spray pyrolysis technique, *Materils Chemistry and Physics*, 59, 185-198 p.
- Perednis, D. and Gauckler, L.J., 2004, Thin film deposition using spray pyrolysis, *Journal of Electroceramics*, 14, 103-111 p.
- Polyakov A.M., 1985, *Semiconductors made simple*, Mir Publisher, Moscow, Russian, 240 p.
- Ramakrishna Reddy, K.T., Supriya, V., Murata, Y., Sugiyama, M., 2012, Effect of Co-doping on the properties of $Zn_{1-x}Co_xO$ films deposited by spray pyrolysis, *Surface & Coatings Technology*, SCT-17642; 4 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Rao, C., R., R., 1992, IUPAC (International Chemistry of Pure and Applied Chemistry), Reprinted From Chemistry of Advanced Materials, Blackwell Scientific Publications.
- Rudden M.N., and Wilson J., 1980, Elements of solid state physics, Jhon Wiley&Sons Ltd., Great Britain, England, 186 p.
- Sanchez-Juarez, A., Tıburcio-Silver, A., Ortiz, A., Zironi, E.P. ve Rickards, J., 1998, Electrical and optical properties of fluorine-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, Thin Solid Films, 333, 196-202 p.
- Serway, R. A. and Jewett, J. W., 2003, Physics for Scientists and Engineers, Brooks Cole; 6th edition, 1098 s.
- Shur M., 1996, Introduction to electronic devices, Jhon Wiley&Sons, New York, 577 p.
- Siefert, W., 1984, Properties of thin In₂O₃ and SnO₂ films prepared by corona spray pyrolysis process, Thin Solid Films, 120, 275-282 p.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., 1998, Principles of Instrumental Analysis.Ed. Harbor Drive, part IV. Orlando, Florida.
- Smith, W.F., 1990, Principles of materials science and engineering, McGraw-Hill, Inc., USA, 864 p.
- Song, C., Zeng, F., Geng, K.W., Wang, X.B., Shen, Y.X., Pan, F., 2007, The magnetic properties of Co-doped ZnO diluted magnetic insulator films prepared by direct current reactive magnetron co-sputtering, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 309 25–30 p.
- Söyleyici, M., 2011, Ir katkılı ZnO filmlerinin üretilmesi ve bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 55 s.
- Streetman B.G.,1980, Solid state electronic devices, (Second Edition), Pretince-Hall, Inc., 07632, 461 p.
- Subramanian, M., Tanemura, M., Hihara, T., Ganesan, V., T Soga, T., Jimbo, T, 2010, Magnetic anisotropy in nanocrystalline Co-doped ZnO thin films, Chemical Physics Letters 487, 97–100 p.
- Sun Y.M., 2000, Ph.D. Thesis, University of Science and Technology of China.
- Sze, S. M., 1985, Semiconductor devices, John Wiley&Sons, New York, 5-28 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Tahar, R.B.H and Tahar, N.B.H., 2002, Mechanism of carrier transport in aluminum-doped zinc oxide, *Journal of Applied Physics*, 92, 4498-4501 p.
- Tang, Z.K., Wong G., Yu, K.L. P., Kawasaki, P., Ohtomo, M., Koinuma, A., Segawa, H., 1998, *Applied Physics Letter*, 3270, 72 s.
- Tompkins, H.G. and McGahan, W.A., 1999, *Spectroscopic ellipsometry and reflectometry*. Wiley-Interscience, New York, 248 p.
- Tosun, H., 2008, Ultrasonik spray pyrolysis yöntemiyle elde edilen CdO yarıiletken materyalinin flor katkısına bağlı olarak yapısal özelliklerinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi, 42 s.
- Uğuz, B., 2010, Organik ve yarıiletken ince filmlerin spektroskopik elipsometre ile kalınlıklarının ve yüzey haritalarının belirlenmesi, FZM451 Araştırma Teknikleri, Ankara Üniversitesi, Fizik Müh., 2 s.
- Van der Pauw, L.J., 1958, A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape, *Philips technical review*, volume 20, 222-224 p.
- Vempati, S., Shetty A., Dawson, P., Nanda, K.K., Krupanidhi, S.B., 2012, Solution-based synthesis of cobalt-doped ZnO thin films, *Thin Solid Films* 524, 137–143 p.
- Vigil, O., Vaillant, L., Cruz, F., Santana, G. and Morales-Acevedo, A., Contreras-Puente, G., 2000, Spray pyrolysis deposition of cadmium-zinc oxide thin films, *Thin Solid Films*, 361-362, 53-55 p.
- Vigue, J.C. ve Spitz, J., 1975, Chemical vapor deposition at low temperatures, *J. Electrochem. Soc.*, 122,b585-588 p.
- Vimalkumar, T.V. Poornima, N., Jinesh, K.B., Sudha Kartha, C., Vijayakumar, K.P., 2011, On single doping and co-doping of spray pyrolysed ZnO films: Structural, electrical and optical characterisation, *Applied Surface Science*, 257, 8334– 8340 p.
- Wang, A, Zang, B., Yao, N., Gao, Z., Ma, Y., Zhang, L., Ma, H., 2008, Nanostructure, magnetic and optical properties of Co-doped ZnO films prepared by a wet chemical method, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41:215308, 5p.
- Wang, T., Liua, Y., Fanga, ., Xuc, Y., Li, G., Suna, Z., Wua, M., Li, J., Hea, H., 2011, Morphology and optical properties of Co doped ZnO textured thin films, *Journal of Alloys and Compounds* 509, 9116– 9122 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Williamson, G.K. and Smallman, R.E., 1956, *Phil Mg.*, 1-34 p.
- Wu. X.L., Siu, G.G, Fu, C.L., Ong, H.C., 2001, Photoluminescence and cathodoluminescence studies of stoichiometric and oxygen-deficient ZnO films, *Applied Physics Letter*, 78, 2285,7 p.
- Xu, X.H., Qin, X.F., Jiang, F.X., Li, X.L., Chen, Y., Gehring, G.A., 2008, The dopant concentration and annealing temperature dependence of ferromagnetism in Co-doped ZnO thin films, *Applied Surface Science*, 254, 4956-4960 p.
- Xu, J., Wang, H., Yang, L., Jiang, M., Weia, S., Zhanga, T., 2010, Low temperature growth of highly crystallized ZnO:Al films by ultrasonic spray pyrolysis from acetylacetone salt, *Materials Science and Engineering B*, 167,182–186 p.
- Yakupoğlu, F., 2010, Electrical and photovoltaic properties of cobalt doped zinc oxide nanofiber/n-silicon diode, *Journal of Alloys and Compounds*, 494, 451-455 p.
- Yang, S.Y., Man, B.Y., Liu, M., Chen, C.S., Gao, X.G., Wang, C.C., Hua, B., 2011, Effect of substrate temperature on the morphology, structural and optical properties of $Zn_{1-x}Co_xO$ thin films, *Applied Surface Science*, 257, 3856–3860 p.
- Yao, B., Shi, H., Bi, H., Zhang, L., 2000, Optical properties of ZnO loaded in mesoporous silica, *Journal of Physics:Condens Matter*, 83,4389-91 p.
- Zhao, Z., Morel, D.L. and Ferekides, C.S., 2002, Electrical and optical properties of thin-doped CdO films deposited by atmospheric metalorganic chemical vapour deposition, *Thin Solid Films*, 413, 203-211 p.
- Zhu, M.W., Gong, J., Sun, C., Xia, J.H., Jiang, X., 2008, Investigation of correlation between the microstructure and electrical properties of sol-gel derived ZnO based thin films, *Journal of Applied Physics*, 104, 073113 p.
- Zhuge, L.J., Wu, X.M., Wu, Z.F., Yang, X.M., Chen, X.M., Chen, Q., 2010, *Materials Chemistry and Physics*, 120, 480–483 p.
- Zhuliang, W., Xiaoli, L., Fengxian, J., Baoqiang, T., Baohua, L., Xiaohong, X., 2008, The effect of substrate temperature on the room temperature ferromagnetism of Co-doped ZnO thin films, *Metal Materials and Engineering*, 37(5), 831-834 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

www.academia.edu

www.acikders.org.tr

www.aku.edu.tr

www.chem.gmnl.ac.uk

www.hindawi.com.tr

www.host.nigde.edu.tr

www.infohost.nmt.edu

www.itu.edu.tr

www.mansic.eu

www.miac.unibas.ch

www.nanoscience.de

www.nist.gov

www.sosyalmekan.com

www.xraydiffrac.com

www2.itu.edu.tr/~acihan/anorg/4_iyon_bagi_kristal.ppt

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Eskişehir’de doğdu. İlk ve orta öğretimini Eskişehir’de tamamladıktan sonra 1999 yılında Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü’nü kazandı. 2004 yılında mezun olduktan sonra aynı yıl içerisinde Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Katıhal Fiziği Bilim Dalı’nda yüksek lisans eğitimine başladı. 2007 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Katıhal Fiziği Bilim Dalı’nda Doktora eğitimine başladı. Bu yıllar içerisinde 4 yıl boyunca çeşitli dersanelerde Fizik öğretmenliği yaptı. 2009 yılında Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümün’de Arş.Gör. olarak göreve başladı. Görevine halen devam etmektedir.

